

XXV Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2021»
Посвящается 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова

XXV International Conference
Ion-Surface Interactions «ISI-2021»
Dedicated to the centenary of birth of A.D. Sakharov

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-2021

Труды
XXV Международной конференции

23 - 27 августа 2021 г.
Москва, Россия

Редакторы:

Е.Ю. Зыкова

Московский Государственный Университет

П.А. Карасев

Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук

А.И. Титов

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

В.Е. Юрасова

Московский Государственный Университет

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–2021

Proceedings
of the XXV International Conference

August 23–27, 2021
Moscow, Russia

Editors

E.Yu. Zykova
Moscow State University

P.A. Karaseov
St. Petersburg Academic University

A.I. Titov
St. Petersburg State Polytechnic University

V.E. Yurasova
Moscow State University

Volume 1

ВВЕДЕНИЕ

XXV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-25) проводится в Ярославле с 23 по 27 августа 2021 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.

Последняя секция появилась на конференции впервые и, как ожидается, позволит более подробно обсудить новые результаты в этих интересных направлениях. 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.

Организаторами конференции ВИП-25 являются Российская Академия Наук, 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.

В конференции ВИП традиционно участвуют ведущие специалисты из многих стран. За время существования конференции приглашёнными докладчиками были зарубежные ученые с мировым именем: Р.Бараджиола, Р.Бериш, Г.Бетц, М.Бинейм, Х.Бронгерсма, Г.Венер, Р.Вебб, Г.Винтер, Дж.Вильямс, Н.Виноград, А.Вухер, Ж-П.Гояк, В.Есаулов, В.Зиглер, П.Зигмунд, П.Зейлманс ван Эммиховен, К.Кимура, А.Клейн, Дж.Коллигон, Т.Мишели, А.Нихауз, К.Нордлунд, Б.Раушенбах, Н.Толк, М.Томпсон, Ф.Флорес, В.Хайланд, М.Шимонский, Г.Шивец, З.Шрубек, В.Экштайн, Я.Ямазаки и многие другие.

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

Интерес к конференции ВИП не уменьшается из года в год. Появляется много новых участников из разных городов России и зарубежных стран, среди которых преобладают молодые участники. Целый ряд молодых участников выступит в этом году с устными докладами.

В адрес Оргкомитета в этом году поступило более 200 расширенных тезисов научных докладов (более чем из 20-ти стран мира), которые опубликованы в настоящих трудах конференции. После завершения конференции предполагается публикация материалов представленных докладов в виде статей в журналах "Поверхность", "Известия РАН, серия физическая" и *Vacuum*. Статьи для публикации будут отобраны и распределены по журналам Программным комитетом после рецензирования во время работы конференции.

В свободное от работы конференции время будут организованы пешие экскурсии по городу, а также экскурсии в Толгский монастырь и в историко-культурный комплекс «Вятское».

Организаторы ВИП-25 надеются, что дружественное общение участников в ходе работы конференции будет способствовать её успеху и дальнейшему сотрудничеству учёных.

Ю.М. Гаспарян, председатель Программного комитета ВИП-25.

INTRODUCTION

The 25th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-25) will be held from 23rd to 27th of August 2021, 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

The sixth section is organized for the first time to provide a more detailed discussion of this interesting topic. In the frame of each section, regular oral and poster presentation together with review talks will be presented.

The ISI-25 is organized by the Russian Academy of Sciences, 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 ISI conference is traditionally attended by leading experts in the field from many countries. In different time, invited speakers were: R.Baragiola, R.Behrisch, G.Betz, M.Bernheim, G.Betz, H.Brongersma, J.Colligon, W.Eckstein, V.Esaulov, F.Flores, J.-P.Gauyacq, W.Heiland, A.Itoh, K.Kimura, A.Klein, T. Michely, A.Niehaus, K.Nordlund, B.Rauschenbach, G.Schiwietz, P.Sigmund, Z.Sroubek, M.Szymonski, M.Thompson, N.Tolk, R.Webb, G.Wehtner, J.Williams, N.Winograd, H.Winter, A.Wucher, Y.Yamazaki, P.Zejlmans van Emmichoven, J.Ziegler, and many others.

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.

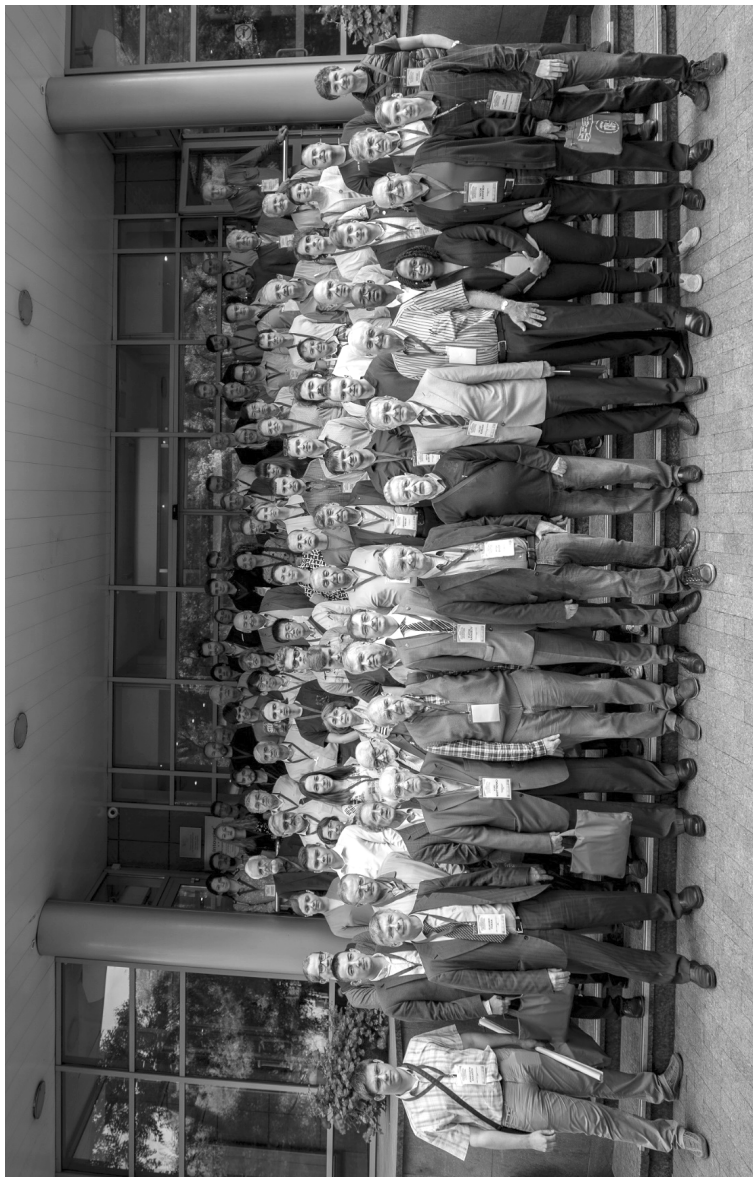
The popularity of the ISI conference stays at the high level for many years. There are many new participants from different regions of Russia and from abroad, and many of them are young people. A number of young participants will have a chance to present their results as oral or invited talks.

This time, the Organizing Committee received more than 200 extended abstracts from over 20 countries. The materials are published in this Conference Proceedings. After the conference, selected papers of the Conference will be published as special issues of the "Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics", "Journal of Surface Investigation", and "Vacuum".

Guided walking tours around the city, as well as excursions to the Tolgsky monastery and the historical and cultural complex "Vyatskoye" 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-25 Programme committee



Участники конференции ВИП-24 в Москве, гостиница «Интурист Коломенское», 19.08.2019.
Participants of ISI-24 in Moscow (Hotel "Intourist-Kolomenskoe", 19.08.2019)

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,
Г.В.Корнич,
В.Ф.Лукичев.

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,
А. Н. Куприянов,
И. А. Кузнецова,
М. Е. Лебедев,
А.В. Новожилова,
Ю. С. Торцева.

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,
G. Kornich,
V. Lukichev,
E. Zykova.

LOCAL ORGANISING COMMITTEE

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

Members:

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

Члены программного комитета:

В.В. Бобков (Украина)
С. Жанг (Сингапур)
С.О. Кучеев (США)
Ю.В. Мартыненко (Россия)
Е.С. Машкова (Россия)
А.Н. Михайлов (Россия)
Т. Мишели (Германия)
А.А. Писарев (Россия)
В.Н. Попок (Дания)
Д.И. Тетельбаум (Россия)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ

А.И.Бажин (Украина), Р.Вэбб (Великобритания), А.Делькорте (Франция),
Ф.Джурабекова (Финляндия), А.Н.Зиновьев (Россия), К.Кимура (Япония),
Й.Мальхербе (ЮАР), У.Х.Расулев (Узбекистан), Ф. Аумайр (Австрия),
Н.А.Соболев (Португалия), А.И.Титов (Россия), Х. Урбасек (Германия),
Ш.Фаско (Германия), В.С.Черныш (Россия).

СПОНСОРЫ

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Историко-культурный комплекс «Вятское»
АО НПП ЭСТО

PROGRAM COMMITTEE

Yu. Gasparyan – *Chair*
V. Yurasova – *Co chair*

Members of programme committee

V. Bobkov (Ukraine),
S. Kucheyev (USA)
Yu. Martynenko (Russia)
E. Mashkova (Russia)
T. Michely (Germany)
A. Mikhailov (Russia)
A. Pisarev (Russia)
V. Popok (Denmark)
D. Tetelbaum (Russia)
S. Zhang (Singapore).

INTERNATIONAL ADVISORY BOARD

F. Aumayr (Austria), A. Bazhin (Ukraine), V. Chernysh (Russia),
A. Delcorte (France), F. Dzhurabekova (Finland), S. Facsko (Germany), K.
Kimura (Japan), J. Malherbe (South Africa), U. Rasulev (Uzbekistan),
N. Sobolev (Portugal), A.I. Titov (Russia), H. Urbassek (Germany),
R. Webb (UK), A. Zinovyev (Russia).

SPONSORS

P.G. Demidov Yaroslavl State University
Valiev IPT RAS, Yaroslavl branch
National Research Nuclear University «MEPhI»
Historical and cultural complex «Vyatskoe»
JSC NPP ESTO

Пленарное заседание

Plenary session

MEDICAL APPLICATIONS OF ION BEAMS

Professor John Colligon

*University of Huddersfield Huddersfield, HD1 3DH, UK
e-mail: J.Colligon@hud.ac.uk*

The talk will cover first some older applications of ion beams including Special coating methods and medical applications followed by more recent therapeutic and surgery applications; a field in which a rapid development of a link between ion beams and the domain of medicine has taken place during the years 2000-2021. The link was first established when X-rays, discovered by Wilhelm Röntgen in 1895, were used to treat and diagnose disease. Less than a year after their discovery by Röntgen, great opportunities to utilise them as a medical tool were suggested. E.H Grubber, Dr P.H. Pratt [1] and Dr. L. Freund [2] tried to use them as a therapeutic tool. Later it was supposed that systematic irradiation could be used for help treatment of malignant tumours and cancer. Even earlier, power of X-rays as a diagnostic tool has been established, as reported, for example in [2]. Development of these both major pathways lead to the establishing in the 1970's of the present X-ray Computed Tomography (CT) technique; which now is known as CT scanning, which made it possible to construct three-dimensional images of the human body for the first time. The therapeutic potential of the depth-dose characteristics of protons was first recognized in a report by Wilson in 1946 [3]. The first patient was treated with protons in 1954 employing the synchrocyclotron at the University of California, Berkley [4]. Since then, and until about 1990, a number of research accelerators at physics laboratories around the world were adapted for treating cancer patients with protons and, to a small extent, with heavier particles. The chief advantage of proton therapy over other types of external beam radiotherapy is that the dose of protons is deposited over a narrow range of depth, which results in minimal entry, exit, or scattered radiation dose to healthy nearby tissues.

The primary goal of radiotherapy is to deliver a large radiation dose to cancer cells whilst sparing surrounding healthy tissue. Recent developments have shown that through delivery of ultrahigh dose rates to cancerous tissue healthy tissue toxicity can be reduced, thereby improving the therapeutic ratio. In 2005, Denker, Homeyer, Kluge and Opitz-Coutureau looked at the use of high energy ions for Industrial and medical research [5]. Later, 17th October 2020 Hao Gao, Bowen Lin, Yuting Lin, Shujun Fu, Katja Langen, and Jeffery Bradley published a paper on Flash radiotherapy [6] in which they developed a joint Dose and Dose-Rate Optimization method for FLASH Proton Radio-Therapy: SDDRO. Distinguished

from earlier methods, SDDRO accounts for dose rate constraint and optimizes Dose Rate distribution in terms of a mathematical formulation.

FLASH radiotherapy and SDDRO will be discussed as it can potentially reduce normal tissue toxicity while preserving tumoricidal effectiveness to improve the therapeutic ratio. The key of FLASH for sparing normal tissues is to irradiate tissues with an ultra-high dose rate (i.e., ≥ 40 Gy/s), for which proton radiation therapy can be used.

Representative prostate, lung, brain, head-and-neck, breast, liver and pancreas cases were studied by Hao Gao et al. to validate MMPEL (Minimum-MU-per-energy-layer) for reduced dose delivery time to 53%, 67%, 67%, 53%, 54%, 32%, and 14% respectively while maintaining a similar plan quality. Accepting a slightly degraded plan quality that still met all physician planning constraints, the treatment time could be further reduced to 26%, 35%, 41%, 34%, 32%, 16%, and 11% respectively, i.e.: MMPEL accelerated the PBS plan delivery by 2–10 times.

The presentation will conclude with a selection of the latest medical achievements.

1. Grubber E.H., Priority in the therapeutic use of X-rays. *Radiology* 21(2), (1933) 156–162.
2. Meggitt G. *Taming the Rays*. Lulu Publishing (Lulu.com) 2008, - 319 p.
3. Wilson R.R. Radiological use of fast protons. *Radiology*. 47(5) (1946) 487-491.
4. Lawrence J.H., Tobias C.A., Born J.L., Mc Combs R.K., Roberts J.E., Anger H.O., Low-Beer B.V., Huggins C.B. Pituitary irradiation with high-energy proton beams: a preliminary report. *Cancer Res.* 18(2) (1958) 121-134.
5. Denker A., Homeyer H., Kluge H., Opitz-Coutureau J., Industrial and medical applications of high-energy ions. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 240 (2004) 61-68.
6. Hao Gao, Bowen Lin , Yuting Lin, Shujun Fu, K. Langen, and J. Bradley, *Medical Physics*, 47, (2020) p.6388-6395.

ELECTRONIC STOPPING BELOW 10 keV/u

P. Sigmund^a, A. Schinner^b, and V. I. Shulga^c

a: Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, University of Southern Denmark, Odense, Denmark, mail: sigmund@sdu.dk

b: Department of Experimental Physics, Johannes Kepler University, Linz, Austria

c: Skobeltsin Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

1 Introduction

Increasing experimental evidence has piled up over the past decade, that electronic stopping at velocities below the Bragg peak does not necessarily obey the simple square-root dependence on the beam energy, which was quantified by Lindhard and Scharff [1] with numerous modifications by others. Threshold effects have been looked for through all the years, and surprising examples have been reported [2, 3], but recent experimental data for several materials and energies down to below 1 keV/u [4] indicate that deviations from simple friction-like stopping are the rule rather than the exception.

Velocity-dependent stopping has commonly been ascribed also to Firsov [5]. This is well justified as far as moderately high velocities are concerned, but unlike the Lindhard picture, which treats the target material as a free-electron gas, Firsov expressed electronic energy loss as a function of the closest distance of approach R_{\min} in an elastic collision between an ion and a target atom. This implies that with decreasing energy, R_{\min} increases and electronic energy transfer decreases. Conversely, at high energies, the projectile moves close to uniformly, and R_{\min} is close to the impact parameter p . In this limit, Firsov's formula leads to strictly velocity-proportional stopping. In the field of particle stopping this transition between threshold and friction-like behavior is unique to the Firsov formula, and its significance has, by and large, gone unnoticed.

Evaluation of the two versions of Firsov's formula for a couple of ion-target combinations reveals dramatic differences in the resulting stopping cross sections in the 1 keV/u regime. Once this is recognized, the question arises whether this has consequences on other theoretical approaches to electronic energy loss. The simple answer is, that corrections are to be expected at low beam energies in any theory that does not incorporate the masses of target and ion as input parameters.

In the present study we incorporate R_{\min} into the PASS code [6, 7] and study consequences on stopping cross sections with a view to existing experimental data. The results are encouraging [8], and as an additional benefit we can estimate the magnitude of the expected isotope effect, a phenomenon that is most often considered alien to electronic stopping.

2 Procedure

Our starting point is the mean electronic energy loss $T(p, E)$ per collision versus impact parameter p at initial energy E , given by the PASS code [9]. The scattering between projectile and target atom is taken into account by replacing p by the closest distance of approach $R_{\min}(p, E)$. This step is the inverse of the substitution leading to velocity-proportional stopping in the Firsov formula. Figure 1 shows a sketch of the trajectory of the scattered ion (blue line), the model trajectory (red line) and the unperturbed orbit (black line).

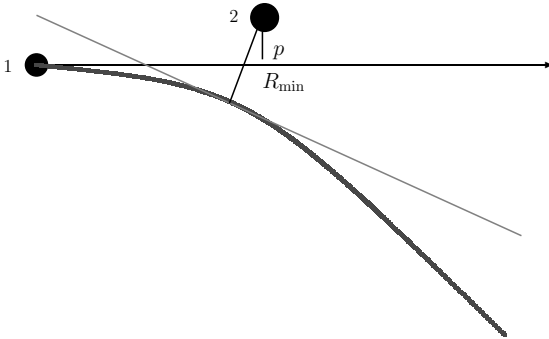


Figure 1: Deflection of a projectile 1 on a (stationary) target atom 2. Thin black line: Incident direction. p =impact parameter. Thick blue line: Trajectory. R_{\min} =closest distance of approach. Red line: Model trajectory determining the energy loss.

In addition to the changed orbit we also take into account the variation of the kinetic energy during the collision in the field of the target nucleus by setting the kinetic energy E_1 at closest approach to $E_1 = E - V(R_{\min})$, where $V(R)$ denotes the interatomic potential. Altogether, this leads to the stopping cross section

$$S_{\text{RM}}(E) = \int 2\pi p dp T(r_{\min}(p, E), E_1). \quad (1)$$

We find it instructive to study the two corrections separately. Therefore we denote the replacement of p by R_{\min} as RM1, whereas the combination of RM1 and the replacement of E by E_1 is denoted as RM2. Uncorrected quantities get the label RM0.

3 Applications

3.1 Stopping cross sections

Figures 2 and 3 show stopping cross sections computed by the scheme described above for H-Au and H-Ni compared with theoretical predictions and measured values reported in the literature. Key features of the input are the following:

- Outer-shell electrons are treated as a free electron gas characterized by the Lindhard function [19], unaffected by the RM correction.

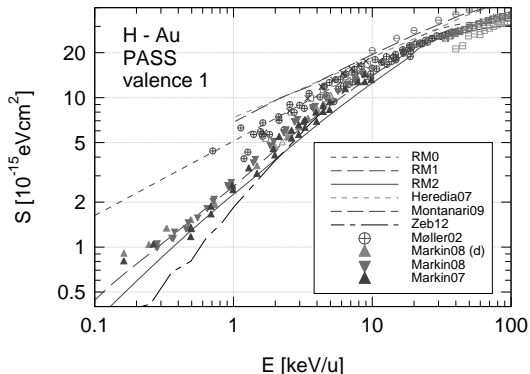


Figure 2: Electronic stopping cross sections of H in Au. RM0, RM1 and RM2: Present work. Theoretical predictions from refs. [10–12]. Experimental results from refs. [13–15]. Experimental data not quoted explicitly are extracted from ref. [4].

- The number of outer-shell electrons per target atom is set equal to the chemical valence.
- Impact-parameter-dependent electronic energy loss is determined according to ref. [9].
- Elastic scattering is defined by the Molière potential with Lindhard screening radius.

For H in Au we find a very pronounced difference between the standard PASS value RM0 and the two RM-corrected values. At low energies, from 5 keV/u down, data from refs. [14, 15] agree well with the RM predictions, whereas data from [13] lie close to the uncorrected PASS values. These data are found by means of different techniques. In the transmission technique, which underlies ref. [13], particles undergoing substantial angular deflection are not recorded [20]. Conversely, in the reflection technique underlying refs. [14, 15], at least one, and typically more large-angle scattering events have taken place with sizable reduction in electronic energy loss.

The main difference in the case of H-Ni is the drastic reduction in the RM-correction. This is due to the large number of valence electrons which are not affected by this correction. We also see a noticeable difference in the overall magnitude between our results and the measurements. This must be a consequence of standard PASS input such as oscillator-strength spectra.

As expected, theoretical predictions from several sources lie above most experimental data and even above uncorrected PASS data. An exception is the prediction of Zeb et al. [12] which approaches zero even more rapidly than RM2. However, these data represent only the contribution of the outermost target shell, whereas contributions from the core are assumed negligible. This assumption is in contrast to PASS, which predicts a significant contribution of the core electrons even below 1 keV/u.

Similar results have been found for 25 materials, amongst those Ag, Cu and Si [8] as well as several insulators.

3.2 Reflected-ion spectra

Experimental data quoted in Figures 2 and 3 from [14, 15, 18] and similar data for other materials have been extracted from measurements of ions reflected from a massive target. The analysis involves

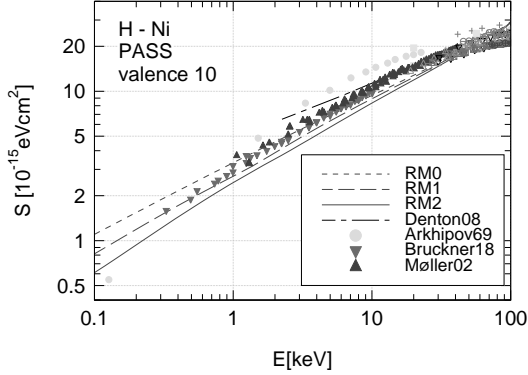


Figure 3: Same as Fig. 2 for H in Ni. Theoretical predictions from ref. [16]. Experimental results from refs. [13, 17, 18].

Monte Carlo simulations with the electronic stopping cross section serving as a trial function.

We have performed similar simulations with the OKSANA code [22, 23] with the models for electronic stopping and nuclear scattering described above. No data fitting is involved, but unlike calculations, measured spectra are relative, so the comparison involves an unknown factor, which we determine by matching the peak value.

Figure 4 shows the spectrum for 5 keV D in Ag. Near-perfect agreement is seen in the spectral range from the peak upward with the RM2-calculated spectrum, whereas both RM1 and RM0 cannot be matched to the peak.

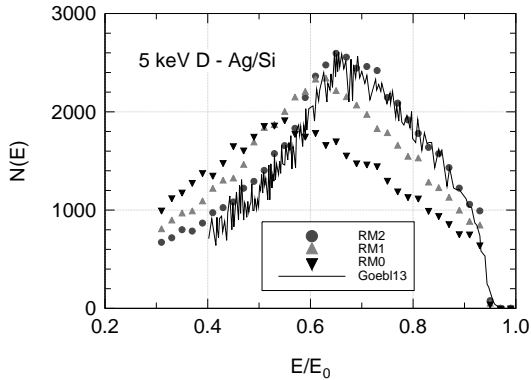


Figure 4: Spectra of reflected ions for D in Ag. Experimental data from [21]. Entrance and exit angle 0 and 129°, respectively; $N_0 = 8 \times 10^6$ runs. Sampling interval 129 ± 2 deg.

3.3 Isotope effect

Figure 5 shows calculated stopping cross sections for D and H ions in Si, compared with measurements by Konac et al. [24]. As expected, both calculations and measurements show a clear positive isotope effect, i.e., a higher stopping cross section for deuterons over the entire energy range covered by measurements. Actually, the authors of [24] assert this difference to be a consequence of inaccurate corrections for multiple scattering and nuclear stopping. We cannot reject this assertion which, at the time, presumably appeared more credible than the claim of an isotope effect in the absence of an explicit theoretical prediction¹. However, as is seen in the insert, both the trend and the magnitude of the measured isotope ratio, defined by

$$X = \frac{S(D - Si) - S(H - Si)}{S(D - Si) + S(H - Si)}, \quad (2)$$

are quite well represented by the calculated curve for RM2. We note that experimental results in the original source are represented by an analytic fitting formula. This is evidently the reason for the smoothness of the data, but the particular choice of the fitting curve must also be the reason for the oscillatory behavior.

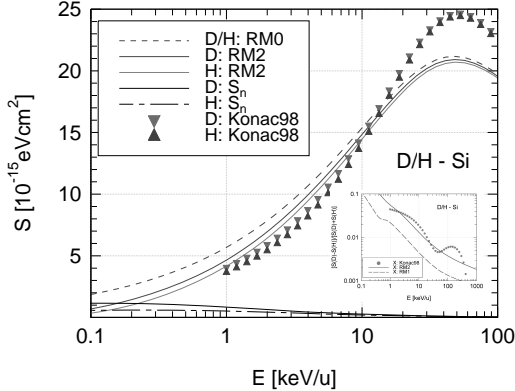


Figure 5: Stopping cross section of D (blue) and H (red) in Si. Measurements from Konac et al. [24]. S_n denotes the nuclear stopping cross section. Insert: Isotope ratio X defined in eq.(2) for RM1 and RM2 and the experimental data.

4 Summary

- Electronic stopping is strongly coupled to elastic scattering in the threshold regime. Consequences are pronounced deviations from velocity-proportional stopping and a noticeable isotope effect.

¹Actually, an isotope effect was predicted one year later [25] on the basis of the Born approximation, as discussed elsewhere [8].

- The influence of elastic scattering is most pronounced in materials with a low number of valence electrons.
- We have incorporated this effect into the PASS code by analogy with the Firsov energy-loss formula.
- Within the level of accuracy of the PASS code and experimental scatter in low-energy stopping, we find good agreement.

References

- [1] J. Lindhard and M. Scharff, Phys. Rev. 124 (1961) 128.
- [2] M. D. Brown and C. D. Moak, Phys. Rev. B 6 (1972) 90.
- [3] R. Golser and D. Semrad, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1831.
- [4] *Electronic Stopping Power of Matter for Ions* (2020), <https://www-nds.iaea.org/stopping/>.
- [5] O. B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 36 (1959) 1517, [Engl. transl. Sov. Phys. JETP **9**, 1076-1080 (1959)].
- [6] P. Sigmund and A. Schinner, Europ. Phys. J. D 12 (2000) 425.
- [7] P. Sigmund and A. Schinner, Nucl. Instrum. Methods B 195 (2002) 64.
- [8] A. Schinner, V. Shulga and P. Sigmund, J. Appl. Phys. (2021) submitted.
- [9] A. Schinner and P. Sigmund, Europ. Phys. J. D 56 (2010) 41.
- [10] S. Heredia-Avalos, I. Abril, C. D. Denton, J. C. Moreno-Marin and R. Garcia-Molina, J. Phys. B 19 (2007) 1.
- [11] C. C. Montanari, D. M. Mitnik, C. D. Archubi and J. E. Miraglia, Phys. Rev. A 80 (2009) 012901.
- [12] M. A. Zeb, J. Kohanoff, D. Sánchez-Portal, A. Arnaud, J. I. Juaristi and E. Artacho, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 225504.
- [13] S. P. Møller, A. Cséte, T. Ichioka, H. Knudsen, U. I. Uggerhøj and H. H. Andersen, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 193201.
- [14] S. N. Markin, *PhD thesis*, Ph.D. thesis, Johannes Kepler University, Linz (2007).
- [15] S. N. Markin, D. Primetzhofer, S. Prusa, M. Brunmayr, G. Kowarik, F. Aumayr and P. Bauer, Phys. Rev. B 78 (2008) 195122.
- [16] C. D. Denton, I. Abril, R. Garcia-Molina, J. C. Moreno-Marin and S. Heredia-Avalos, Surf. Interf. Anal. 40 (2008) 1481.
- [17] E. P. Arkhipov and Y. V. Gott, Sov. Phys. JETP-USSR 29 (1969) 615.
- [18] B. Bruckner, D. Roth, D. Goebel, P. Bauer and D. Primetzhofer, Nucl. Instrum. Methods B 423 (2018) 82.
- [19] J. Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 28 no. 8 (1954) 1.
- [20] P. Sigmund and A. Schinner, Nucl. Instrum. Methods B 410 (2017) 78.
- [21] D. Goebel, D. Roth and P. Bauer, Phys. Rev. A 87 (2013) 062903.
- [22] V. I. Shulga, Radiat. Eff. 70 (1983) 65.
- [23] V. I. Shulga and W. Eckstein, Nucl. Instrum. Methods B 145 (1998) 492.
- [24] G. Konac, S. Kalbitzer, C. Klatt, D. Niemann and R. Stoll, Nucl. Instrum. Methods B 138 (1998) 159.
- [25] R. Cabrera-Trujillo, Nucl. Instrum. Methods B 149 (1999) 228.

Ion beam induced magic vacancy cluster meshes in 2D materials

Philipp Valerius¹, Carsten Speckmann¹, Nicolae Atodiresei², and Thomas Michely¹

¹*II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Straße 77, 50937 Köln, Germany*

²*Peter Grünberg Institute and Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jùlich, 52428 Jùlich, Germany*

Apart from the field of electronic applications more fundamental issues may be solved by 2D materials. One key property of graphene (Gr) and other 2D materials is the possibility of hosting nanopores in the lattice while offering atomic thickness. Theoretical [1-3] and experimental [4-9] investigations predict substantial impact of graphene on filter membranes, as it provides high permeance, high selectivity, while being chemically, mechanically and thermally stable. Additionally, Gr layers are ultimately thin while hosting a dense array of nanometer-sized pores, resulting in yet unreached permeance. Depending on the pore size, a large variety of separation processes are applicable, e.g. atoms and molecules from gas-mixtures, molecules or ions from solutions and extraction of macro molecules such as DNA. We refer to recent review articles for additional information on the different types and possibilities on the production of such state-of-the-art filter membranes based on graphene [10, 11].

In order to create such perforations, surface science tools have proven to be very helpful. For example, low-energy ion irradiation of metal supported Gr at elevated temperatures has led to the formation of a nanomesh, a Gr layer hosting a dense array of nanopores ordered with the Gr/Ir(111) moiré [12]. The nanopores have diameters in the range of 1 nm, which is a critical pore size necessary for molecular sieving processes [10]. The implementation of such filter membranes would be a milestone for water purification purposes. The formation mechanism is based on the Gr/Ir(111) potential landscape through the formation of a moiré superstructure. Compared to standard perforation techniques such as etching or bottom-up synthesis [4, 10] the moiré based GNMs yield well-ordered and homogeneously distributed pore lattices.

In previous work it was shown that room temperature sputtering of Gr on Ir(111) with low energy noble gas ions and subsequent annealing to a temperature in the order of 1000 K or direct sputtering at an elevated temperature may give rise to an array of small vacancy clusters [12-15]. Partial order was found to be imprinted by the moiré formed by Gr with the

surface lattice of Ir. The partial order results as vacancy clusters avoid areas in the moiré, at which the Gr edge bonds with the substrate are unfavorable due to the relative positioning of the Gr C-atoms and the surface Ir atoms [12]. Vacancies in h-BN monolayers on Ir(111) display a similar tendency of ordering, when created by room temperature irradiation and subsequently annealed [16].

Here we take a close look to these two systems for vacancy cluster self-organization in order to obtain an understanding of vacancy cluster array formation during high temperature ion irradiation. We establish that not only for Gr, but also for h-BN on Ir(111), vacancy cluster arrays form upon high temperature sputtering. The vacancy cluster array in h-BN displays a superior order compared to the one in Gr. For these two systems ordered vacancy cluster arrays form up to extremely high temperatures, close to the onset of their decomposition. The arrays have a pitch of 3 nm or less and the average vacancy cluster size is of the order

of 10 vacancies. The most surprising feature of these arrays is the fact that upon continued irradiation the vacancy cluster growth ceases and the vacancy cluster size stagnates. Apparently clusters are unable to grow beyond a magic size. The excess vacancies are instead expelled from the mesh and anneal at domain boundaries or defects. We uncover the mechanisms behind this unusual behavior and explain how to optimize cluster arrays and how they depend on parameters like temperature, ion fluence, ion energy or ion species. Finally, it

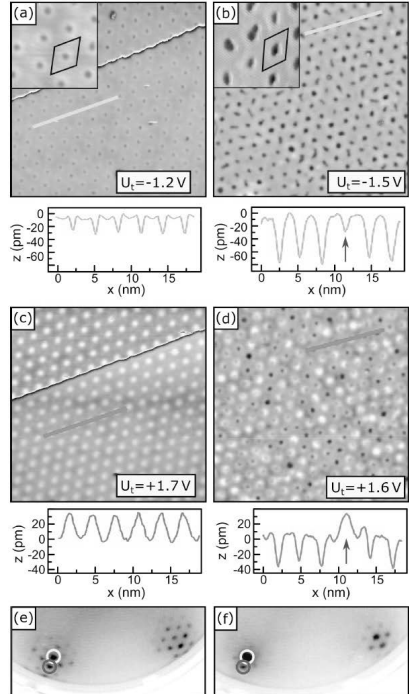


FIG. 1. Negative (a),(b) and positive (c),(d) bias contrast STM topographs with associated height profiles of unirradiated (a),(c) and irradiated h-BN/Ir(111) (b),(d). Irradiation with a fluence of $1.2 \cdot 10^{19}$ ions/m² 500 eV He⁺ at 1200 K. Insets in (a) and (b) are magnified views with the moiré unit cell highlighted by the black rhombus. The vertical arrow in the line profiles of (b) and (d) indicates a valley without a vacancy cluster. Unirradiated (e) and irradiated (f) sample LEED patterns at 68 eV. Yellow or blue circle enclose a first order h-BN or Ir(111) reflection, respectively. Image sizes are 45 nm · 45 nm for (a)-(d), and 11 nm · 11 nm for insets in (a),(b). Positive and negative sample bias voltages used for tunneling are indicated in (a)-(d).

is demonstrated that vacancy cluster membranes can in fact be detached from their metallic host holding the promise of application.

Vacancy cluster arrays in h-BN and Gr on Ir(111): In this section we first introduce the qualitative features of vacancy cluster arrays created by high temperature 0.5 keV He⁺ irradiation in h-BN or Gr on Ir(111), prior to analyzing the conditions for their formation and optimization. The STM topograph in Fig. 1(a) shows a pristine h-BN layer on Ir(111) at negative tunneling bias, where the moiré super cell with the periodicity of 2.9 nm is visible through a regular array of depressions (valleys). The moiré unit cell is indicated in the inset as a rhombus with the valley in its center. The valley atoms are chemisorbed to Ir(111), while the h-BN in the surrounding mesa is physisorbed to Ir [17]. After irradiation with an ion fluence of $1.2 \cdot 10^{19}$ ions/m² 500 eV He⁺ at 1200 K a vacancy cluster formed in almost every valley, while the mesa is free of vacancy clusters as shown in Fig. 1(b). In the chosen negative bias contrast the apparent depth increases from about 20 pm for a valley to about 40 pm for a valley containing a vacancy cluster as obvious from the comparison of the line profiles for unirradiated and irradiated samples in Figs. 1(a) and (b). Identification of vacancy clusters is more reliable at positive sample bias, where valleys without vacancy clusters appear as protrusion [compare topograph of unirradiated sample in Fig. 1(c)] with a height of about 25 pm. After irradiation [Fig. 1(d)] a vacancy cluster appears as a dark spot of depth of about 40 pm in the center of a bright protrusion, making its identification unambiguous. The shapes of the vacancy islands are compact, circular to elongated. Due to their smallness, their convolution with the tip shape, and the contrast being determined also by electronic effects rather than geometry, it is neither possible to give a reliable estimate for their shape nor their depth. We note that bright bumps after irradiation - like the one at the bottom of Fig. 1(b), left, - result from the deformation of the Ir lattice by He bubbles in the Ir crystal that formed by implanted He [18]. Bright bumps may also form due to He accumulated in blisters between Ir and the h-BN or Gr sheet, as we will see below. In LEED of the pristine h-BN layer besides the first order h-BN [encircled yellow in Fig. 1(e)] and Ir (encircled blue) also up to two orders of surrounding moiré reflections are visible, of which the number decreases to one upon irradiation [compare Fig. 1(f)]. Consistent with the real space view, the moiré is preserved, though its perfection has decreased.

A similar self-organization process takes place for ion irradiation of Gr on Ir(111) which forms a moiré with a periodicity of 2.5nm and a unit cell as depicted in the inset Fig. 2(a). After irradiation with an ion fluence of $1.2 \cdot 10^{19}$ ions/m² 500 eV He⁺ at 1150 K small

vacancy clusters formed in the majority of the moiré unit cells. A characteristic separation of 2.5nm between vacancy clusters [compare line profile of Fig. 2(b)] and some regularity in the arrangement of the vacancy clusters is apparent, but they are less accurately positioned as for h-BN/Ir(111) and do not form a two dimensional lattice. The reason for this zwitter appearance of order and disorder is that there are two preferential vacancy cluster binding sites in each moiré unit cell, rather than one, as for h-BN Ir(111) [12].

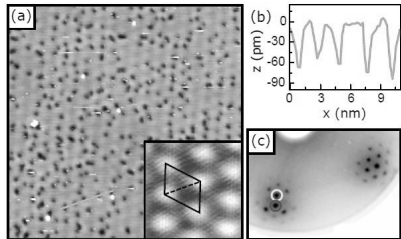


FIG. 2. (a) STM topograph and (b) associated height profile of Gr/Ir(111) irradiated with a fluence of $1.2 \cdot 10^{19}$ ions/m² 500 eV He⁺ at 1150 K. Inset in (a) displays the moiré pattern of pristine Gr/Ir(111), a moiré unit cell is indicated by the black rhombus. Dashed line in rhombus divides unit cell in two triangles of which the centers are preferential sites for vacancy clusters. (c) LEED of sample shown in (a) at 70 eV. Yellow or blue circle enclose a first order Gr or Ir(111) spot, respectively. Image size is 45 nm · 45 nm and 11 nm · 11 nm for inset.

These preferential binding sites are at the centers of the two triangles created by the dashed line in the unit cell rhombus depicted in the inset of Fig. 2(a) [hcp- and fcc-regions in the terminology of ref. 12]. Vacancy clusters are absent in the bright areas at the corners of the moiré unit cell [top-regions]. The profile in Fig. 2(a) shows that vacancy clusters are associated with depressions of up to 90 pm depth. In LEED of the irradiated sample, besides the first order Gr [encircled yellow in Fig. 2(c)] and Ir (encircled blue) spots, also up to two orders of surrounding moiré reflections are visible. Apparently after irradiation the sample still displays a very well ordered moiré.

Evolution with ion fluence: Besides preferential nucleation of vacancy clusters at specific locations in the moiré, a second remarkable feature of these vacancy cluster arrays becomes obvious when analyzing their evolution with ion fluence. We start with the h-BN/Ir(111) case. Fig. 3(a) displays a gradual increase in the vacancy cluster number density n (full red dots) with ion fluence, until n saturates approaching unity. The insets of Fig. 3(b) and (c) show the vacancy clusters in the arrays for unsaturated n after a fluence of $0.32 \cdot 10^{19}$ ions/m² 500 eV He⁺ and saturated n after a fluence of $1.2 \cdot 10^{19}$ ions/m², respectively. At the time when n is saturated, instead of leading to vacancy cluster growth, additional vacancies are expelled from the array. They anneal at domain boundaries of the h-BN layer. Fig. 3(a) plots as full blue squares the extra layer area removed by this vacancy annealing at domains boundaries. On the 6-fold symmetric Ir(111) surface layer a 3-fold symmetric monolayer of h-BN nucleates in two domains, which merge forming domain boundaries. Under the growth conditions used,

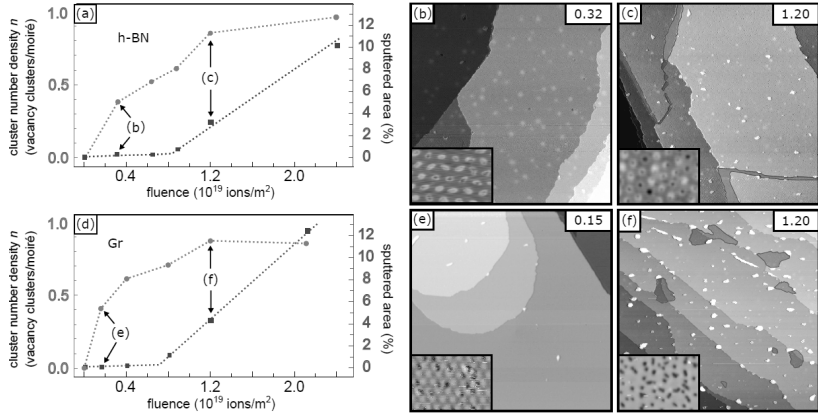


FIG. 3. (a) Dependence of vacancy cluster number density n and removed area in h-BN on Ir(111) on 500 eV He^+ ion fluence at 1200 K. Full red dots and left axis: n in clusters per moiré cell; full blue squares and right y-axis: removed area (excluding cluster area). Lines to guide the eye. (b),(c) STM topographs taken after ion uences as indicated in (a). (d) Same as (a), but for Gr on Ir(111) and at 1150K irradiation temperature. (e),(f) STM topographs taken after ion fluences as indicated in (d). Insets in STM topographs are magnified views. Removed areas in (c) and (f) are shaded blue. Topograph sizes are $350 \text{ nm} \cdot 350 \text{ nm}$ and for insets $15 \text{ nm} \cdot 22 \text{ nm}$.

domains display lateral dimensions in the order of $0.5 \mu\text{m}$. Fig. 3(b) is an STM topograph before the vacancies are expelled to domain boundaries (full h-BN coverage) and Fig. 3(c) an STM topograph, where vacancies are expelled to the domain boundaries. For better visibility the removed area is shaded blue in Fig. 3(c). Consistent with the STM topographs we assume the vacancy clusters size to stagnate in size. Thus the slope of the removed area vs. fluence when the n is saturated gives the global erosion yield $Y_{\text{h-BN}} = 0.25$, i.e. 0.25 B- or N-atoms are removed per impinging He^+ ion. Extrapolating the slope to zero area enables an estimate of the atoms contained in the vacancy clusters. With the known yield one obtains an average vacancy cluster size of 15 atoms.

A similar dependence on ion fluence is found for ion irradiation of Gr on Ir(111). Fig. 3(d) presents the quantitative analysis and Figs. 3(e) and (f) two representative topographs before and after saturation of n . Distinct from the h-BN case, Gr is a single crystal on Ir(111) and has no domain boundaries, i.e. no preformed defect sites for excess vacancy annealing. As visible in Figs. 3(f), nearly all large vacancy islands are located where the Ir substrate has step edges. At these locations Gr is strained and contains a large concentration of point defects [19]. Thus, the large vacancy islands accepting all excess vacancies expelled from the vacancy cluster arrays presumably nucleated heterogeneously at defects. The Gr sputtering yield on Ir(111) for 500eV He^+ is $Y_{\text{Gr}} = 0.33$, which allows to estimate the average cluster size in the array to consist of 12 vacancies. We note that in Figs. 3(c) and (f) pronounced bright bumps

are visible. They are due to accumulation of He in blisters between the 2D layer and the Ir(111) substrate and not of significance here [compare ref. 16].

- [1] D. Cohen-Tanugi and J. Grossman, *Nano Lett* 12, 3602 (2012).
- [2] M. E. Suk and N. R. Aluru, *J Phys Chem Lett* 1, 1590 (2010).
- [3] K. Sint, B. Wang, and P. Král, *J Am Chem Soc* 130, 16448 (2008).
- [4] S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlasiouk, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, and S. M. Mahurin, *Nat Nanotechnol* 10, 459 (2015).
- [5] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Z. Xu, and H. Zhu, *ACS Nano* 7, 428 (2012).
- [6] P. R. Kidambi, M. S. Boutilier, L. Wang, D. Jang, J. Kim, and R. Karnik, *Adv Mater* 29, 1605896 (2017).
- [7] J. Abraham, K. S. Vasu, C. D. Williams, et al., *Nat Nanotechnol* 12, 546 (2017).
- [8] S. C. O'Hern, C. A. Stewart, M. S. Boutilier, J.-C. Idrobo, S. Bhaviripudi, S. K. Das, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, and R. Karnik, *ACS Nano* 6, 10130 (2012).
- [9] S. C. O'Hern, M. S. Boutilier, J.-C. Idrobo, Y. Song, J. Kong, T. Laoui, M. Atieh, and R. Karnik, *Nano Lett* 14, 1234 (2014).
- [10] L. Wang, M. S. Boutilier, P. R. Kidambi, D. Jang, N. G. Hadjiconstantinou, and R. Karnik, *Nat Nanotechnol* 12, 509 (2017).
- [11] S. Dervin, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, *Nanoscale* 8, 15115 (2016).
- [12] S. Standop, O. Lehtinen, C. Herbig, G. Lewes-Malandrakis, F. Craes, J. Kotakoski, T. Michely, A. V. Krasheninnikov, and C. Busse, *Nano Lett* 13, 1948 (2013).
- [13] C. Herbig, E. Ahlgren, W. Jolie, C. Busse, J. Kotakoski, A. Krasheninnikov, and T. Michely, *ACS Nano* 8, 12208 (2014).
- [14] C. Herbig, E. H. Ahlgren, and T. Michely, *Nanotechnology* 28, 055304 (2016).
- [15] P. Valerius, A. Herman, and T. Michely, *Nanotechnology* 30, 085304 (2018).
- [16] P. Valerius, C. Herbig, M. Will, M. Arman, J. Knudsen, V. Caciuc, N. Atodiresei, and T. Michely, *Phys Rev B* 96, 235410 (2017).
- [17] F. Farwick zum Hagen, D. Zimmermann, C. Silva et al. *ACS Nano* 10, 11012 (2016).
- [18] T. Michely and G. Comsa, *J Vac Sci Technol B* 9, 862 (1991).
- [19] J. Coraux, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. M. Zu Heringdorf, R. Van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, et al., *New J Phys* 11, 023006 (2009).

Секция 1. Распыление, эрозия поверхности, десорбция

Section 1. Sputtering, surface erosion, desorption

NEW CLUSTER ION BEAM-BASED APPROACHES FOR (BIO)SURFACE TAILORING AND ANALYSIS

A. Delcorte,* V. Delmez, C. Dupont-Gillain, M. Chundak, C. Poleunis, K. Moshkunov

**Université catholique de Louvain, Institute of Condensed Matter and Nanoscience, 1 Place Louis Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium. Email: arnaud.delcorte@uclouvain.be*

Ionised cluster beams have been produced and employed for thin film deposition and surface processing for half a century. In the last two decades, kiloelectronvolt cluster ions have also proved to be outstanding for surface characterization by secondary ion mass spectrometry (SIMS), because their sputter and ion yields are enhanced in a non-linear fashion with respect to monoatomic projectiles, with a resulting step change of sensitivity for analysis and imaging. In particular, large gas cluster ion beams, or GCIB, have now become a reference in organic surface and thin film analysis using SIMS and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The reason is that they induce soft molecular desorption and offer the opportunity to conduct damageless depth-profiling and 3D molecular imaging of the most sensitive organic electronics and biological samples, with a nanoscale depth resolution.

In line with these developments, the present report focuses on noble gas cluster ions and their interaction with surfaces [1]. Beyond state-of-the-art 2D and 3D molecular imaging using such cluster ions, the scope of the presentation encompasses two novel aspects. The first one concerns the recent application of cluster fragment ion backscattering to locally retrieve physical surface properties, a technique here coined gas cluster ion scattering spectrometry, or GCISS. The second part focuses on the fabrication of new biosurface and thin film architectures using large cluster ion beams. In this case, Ar clusters serve as tools to transfer biomolecules *in vacuo* from a target reservoir to any collector substrate, in a new variant of soft-landing experiments.

1. Nanophysics with large cluster ions

In addition to 2D and 3D imaging by mass spectrometry, the possibility of inferring local physical information from the interaction of large clusters with surfaces is tempting. Mochiji et al. studied the distributions of small Ar_n^+ clusters appearing in the secondary ion mass spectra of metallic surfaces as a result of the backscattering of the 5 keV Ar_{1500}^+ projectile fragments [2]. They demonstrated that the intensity ratio $I(\text{Ar}_2^+)/\Sigma I(\text{Ar}_n^+)$ ($n \geq 2$) could be correlated to the impulsive stress caused by the impact of the cluster at the metal surface, which depends only on the projectile velocity, the Young moduli of the cluster and of the metal, and their densities

(assuming an initially elastic interaction). Therefore, their analysis gives access to the local Young's modulus of any metal sample surface. This pioneering experiment showed that physical properties of the surface were within reach of ion beams.

Applying a similar methodology as the one described above, we measured the intensity variations of the backscattered Ar_n^+ clusters as a function of temperature for several amorphous polymer surfaces including polyisobutylene, polybutadiene, polystyrene (PS) and polymethyl methacrylate (PMMA) [3]. The clusters used in this study were 10 keV Ar_{3000}^+ , that is the same E/n as the work of the Japanese team. For all the investigated polymers, our results show a clear transition of the Ar cluster fragment ratio $I(Ar_2^+)/\Sigma I(Ar_n^+)$ ($n=2-3$) when the temperature is scanned from -120°C to $+125^\circ\text{C}$ (the exact limits depend on the studied polymer). The case of low-molecular weight homodisperse PS (MW:4000) is illustrated in Fig. 1a, with a transition temperature of 65°C . The observed transition generally spans over a few tens of degrees and the temperature of the inflection point of the curves is always slightly lower than the bulk glass transition temperature (T_g) measured for the considered polymer (83°C for the PS of Fig.1a).

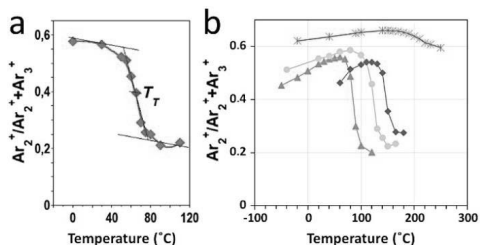
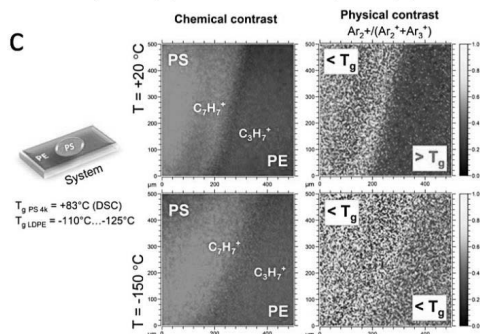


Fig. 1. Nanophysics with backscattered Ar cluster ions. Temperature dependence of the backscattered Ar cluster fragment ratio $I(Ar_2^+)/\Sigma I(Ar_n^+)$ ($n=2-3$) (a) for homodisperse PS oligomers (MW: 4000) and (b) for uncured (orange), partly cured (blue) and fully cured (red) benzoxazine thin films. (c) Secondary ion image of fingerprint hydrocarbon secondary ions, first column, and of the backscattered Ar cluster fragment ratio $I(Ar_2^+)/\Sigma I(Ar_n^+)$ ($n=2-3$), second column, at the edge of a PS (MW: 4000) drop cast on a film of high MW polyethylene. In all cases, the analysis beam is 10 keV Ar_{3000}^+ .



(~0% polymerization, orange), partly cured (~60% polymerisation, light blue) and fully cured (~100% polymerisation, red) samples [4]. These molecules polymerise via the benzoxazine ring opening so that 4 reactive sites per molecule are able to bridge with neighbouring benzoxazines, eventually leading to a dense crosslinked network. The protocol used for the experiment is the

Another example involving benzoxazine thermoset thin films is presented in Fig. 1b, where the same Ar cluster breaking ratio is plotted as a function of temperature for uncured

same as in Poleunis et al.[3] The initial benzoxazine molecular sample, might be slightly polymerised already (the reaction may already start at room temperature, though very slowly), so that the surface transition observed around 80°C might be intermediate between a melting and a glass transition. After curing, the transition temperature increases significantly, and monotonically with the polymerisation degree. Finally, a second thermal cycle with the partly cured sample shows a shift of the transition towards higher temperature, indicating that the temperature cycle used to measure the first transition allowed the polymerisation reactions to proceed further, leading to a more crosslinked network with a higher transition temperature. This experiment illustrates the interest and the limits of the procedure for dynamic systems that evolve with temperature and time. Indeed, the stabilisation times required for a precise temperature control may allow the systems to change during the measurement. Optimising the design of the heating/sample holder system and the measurement protocol should help reduce this effect.

The imaging possibilities provided by backscattered Ar cluster fragment ions are illustrated in Fig. 1c. For this experiment, a drop of polystyrene was cast from a toluene solution on a polyethylene (PE) film. Polyethylene is rubbery, above its T_g , while polystyrene is glassy, below its T_g , at room temperature (20°C, *first image row*). Chemical contrast at the edge of the droplet is indicated by the most characteristic ions of the two hydrocarbon polymers ($C_3H_7^+$ for PE and $C_7H_7^+$ for PS, *first image column*). When the temperature is lowered to -150°C (*second image row*), the chemical contrast remains essentially unchanged, but the image of the Ar cluster breaking ratio changes drastically (*second image column*). The PE region becomes much brighter, demonstrating a change of the polymer surface properties. The polymer transition temperature is indeed between -110 and -125°C, so that it is definitely glassy at -150°C. This pronounced change and the very weak contrast of the PS vs PE regions at -150°C demonstrates the sensitivity of the Ar cluster ion fragmentation with respect to the surface physics or mechanics. The possibility of adding relevant physical information to the local chemical and molecular analysis by SIMS is exciting. One important feature of this protocol is that the correlated physical and chemical information may be resolved in 2 dimensions, such as AFM, via 2D ion beam imaging but also along the 3rd dimension (μm lateral resolution; nm vertical resolution) through molecular depth profiles, providing access to buried structures (multilayers, composites, nano-objects).

Mechanistically, it can be intuitively understood that harder, more cohesive and more crystalline material surfaces induce more fragmentation of the impinging clusters, which is confirmed by MD simulations. In the experiments involving Ar cluster ions and polymers, it is

interesting to note that the Ar cluster fragment ratio $I(\text{Ar}_2^+)/\Sigma I(\text{Ar}_n^+)$ ($n=2-3$) always varies in a similar range of values (from 0.2 to 0.6, Fig. 1 and Poleunis et al. [3]), indicating a relative insensitivity to the polymer specific chemistry, polarity, etc., and therefore, unbiased sensitivity to mechanical and structural effects.

2. *Intact molecular transfer and novel biosurfaces*

In some instances, solvent-free approaches for (ultra)thin molecular film and biosurface formation represent an interesting alternative to solution processing, which suffers several limitations: (i) adsorption may affect biological activity; (ii) drying may alter the protein distribution at interfaces because of capillary forces; (iii) the control of spatial molecular distribution rests on patterning strategies to locally prevent adsorption; (iv) adsorption competition between several proteins is difficult to control; (v) biomolecule adsorption is often limited to a monolayer coverage, and sandwich or multilayers, whether fully organic or hybrid, difficult to achieve. For non-volatile biomacromolecules such as proteins, which cannot be sublimated without integrity loss, soft-landing was proposed, i.e. deposition of molecular or cluster ions from the gas phase with a small translational kinetic energy precluding the fragmentation of the incident species (a fraction of eV/atom). Soft-landing was pioneered by the group of Cooks [5] and developed into a multitude of approaches and applications of preparatory mass spectrometry, mainly by Laskin and co-workers [6]. Soft- and/or reactive-landing (involving higher translational energies and reaction with the surface) have been achieved using a variety of ion sources and, for large (bio)molecules, essentially by electrospray (ESI) and matrix-assisted laser ablation (MALDI).

Recently, Lorenz et al. reported a detailed investigation of the angular dependence of the emission of antioxidant molecular ions (Irganox 1010, MW:1176) sputtered by 10 keV Ar_{2000}^+ clusters, using a specially designed sample holder with a collector plate [7]. By analysing the material deposited on the collector, they demonstrated that the emission angle was very off-normal and forward directed, as soon as the incidence angle exceeded 15° away from the normal. This is in general agreement with experiments and MD simulations of large Ar cluster induced sputtering of molecular surfaces [1]. The same study also showed that the SIMS spectra measured on the target and the collector were identical, suggesting that the material transferred to the collector was essentially intact. Encouraged by these results, we devised a molecular transfer experiment in our ToF-SIMS instrument, using a custom-made sample holder (Fig. 2).

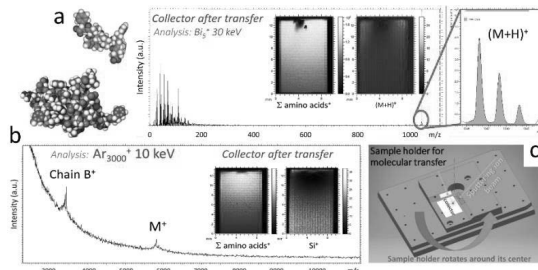


Fig. 2. Molecular transfer using Ar clusters. Mass spectra of the collectors after transfer of (a) Angiotensin by 10 keV Ar_{1500}^+ projectiles and (b) Insulin by 10 keV Ar_{3000}^+ projectiles. The insets show mappings of selected secondary ions on the collectors. (c) Perspective view of the sample holder developed for the molecular transfer experiment.

After successful preliminary attempts with PS oligomer samples (MW:2000), angiotensin (MW:1046) was successfully transferred from a dried droplet target (22 μm -thick) to a clean silicon wafer using Ar_n^+ clusters ($1500 \leq n \leq 5000$), as shown in Fig. 2a. The ToF-SIMS spectra recorded on the collector with 30 keV Bi_5^+ primary ions are similar to the ones recorded on a freshly spin-coated thin film of angiotensin. Figure 2b indicates that insulin (MW:5808) can also be found intact after transfer onto the collector, as demonstrated by the presence of the molecular ion in the mass spectrum obtained with 10 keV Ar_{3000}^+ projectiles. Nevertheless, the molecular peak is rather small in comparison with a reference sample, suggesting that even milder transfer conditions might be desirable. For lysozyme (MW:14K) transferred with 10 keV Ar_{5000}^+ , we couldn't detect any molecular ions from either the target or the collector, only fragments, an indication of the limits of the SIMS analysis for massive molecules, even with GCIB as primary ions. In that case, SDS-PAGE electrophoresis allowed to confirm the presence of intact lysozyme on the collector. Moreover, enzymatic activity assays demonstrated the preservation of their bio-activity (and thus of their three-dimensional structure) [8].

In the aforementioned transfer experiments, the quantity of molecular material is directly proportional to the primary ion dose and, therefore, it can be precisely controlled from the submonolayer to the multilayer regime. Strategies are also envisioned to obtain more uniform thicknesses over the collector. These promising experiments suggest the possibility of well controlled protein transfer irrespective of the substrate nature and open the door to the design of more complex multilayered architectures.

Finally, MD simulations help us analyse the first requirement for successful transfer and mass spectrometry of large (bio)molecules, that is, the conditions in which such molecules can be desorbed intact from surfaces. Recently, we conducted simulations with a large polystyrene molecule (MW: 60K) as target, comparable in size to proteins like bovine serum albumin. The main results obtained in these studies are summarized in Table 1. The simulations indicate that

Table 1. Desorption of kilodalton molecules from gold and polymeric substrates bombarded by large clusters (MD simulation results).

Cluster type	Energy (E/n)	Geometry	Molecule mass (kDa)	Intact desorption	Mechanism
Au substrate					
Ar ₁₀₀₀	10	Side hit, 45°	60	NO	Fragmentation
Ar ₅₀₀₀	2	Side hit, 45°	60	YES	Washing/Lifting
Ar ₅₀₀₀	2	Side hit, 75°	60	YES	Washing
Polyethylene substrate					
Ar ₅₀₀₀	2	Side hit, 45°	60	YES	Rim/Wash., see Fig. (*)
Ar ₅₀₀₀	2	Side hit, 75°	60	YES	Washing



both molecules can be desorbed without fragmentation from hard and soft substrates, provided that the energy per atom does not exceed a few eV. However, desorption is not successful from a soft substrate with normal incidence, only with oblique incidence (45°-75°). Mechanistically, the emission is the result of the combined action of the expanding rim pushing the molecule outward and the side jetting Ar atoms which entrain the molecule in their flux (“washing” mechanism) (See the movie snapshot from the MD). For 75° incidence, the 60 kDa polystyrene molecule unfolds along the flat polyethylene surface, and though its upward momentum finally leads to desorption, it is not clear that the same would happen from a more corrugated surface. Overall, emission is easier from a hard substrate, because at the considered cluster energy per atom, it deforms mainly elastically and backscatters much of the deposited energy, helping the desorption process, while a soft substrate consumes a lot of the projectile energy in plastic deformation. This is, however, the case encountered in molecular transfer from a relatively thick organic target.

- [1] A. Delcorte, V. Delmez, Ch. Dupont-Gillain, C. Lauzin, H. Jefford, M. Chundak, C. Poleunis, K. Moshkunov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 17427-17447.
- [2] K. Mochiji, N. Se, N. Inui, K. Moritani, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2014**, 28, 2141–2146.
- [3] C. Poleunis, V. Cristaudo, A. Delcorte, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2018**, 29, 4-7.
- [4] M. Chundak, C. Poleunis, V. Delmez, H. Jefford, L. Bonnaud, A. M. Jonas, A. Delcorte, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 533, 147473.
- [5] V. Franchetti, B. H. Solka, W. E. Baitinger, J. W. Amy, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1977**, 23, 29–35
- [6] G. E. Johnson, D. Gunaratne, J. Laskin, *Mass Spectrom. Rev.* **2016**, 35, 439–479.
- [7] M. Lorenz, A.G. Shard, J. D. Counsell, S. Hutton, I. S. Gilmore, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 25317-25327.
- [8] V. Delmez, H. Degand, C. Poleunis, K. Moshkunov, M. Chundak, Ch. Dupont-Gillain, A. Delcorte, *J. Phys. Chem. Letters*, **2021**, 12, 952-957.

STRONG DEPENDENCE OF W SPUTTERING ON SURFACE CRYSTAL ORIENTATION

K. Nordlund^{*}, K. Schlueter[#], G.Hobler[†], M. Balden[#], R. Neu[#] and T. F. da Silva[‡]

**Department of Physics, P.O. Box 43, FIN-00014 University of Helsinki, Finland,
e-mail: kai.nordlund@helsinki.fi;*

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstr. 2, D-85748 Garching, Germany

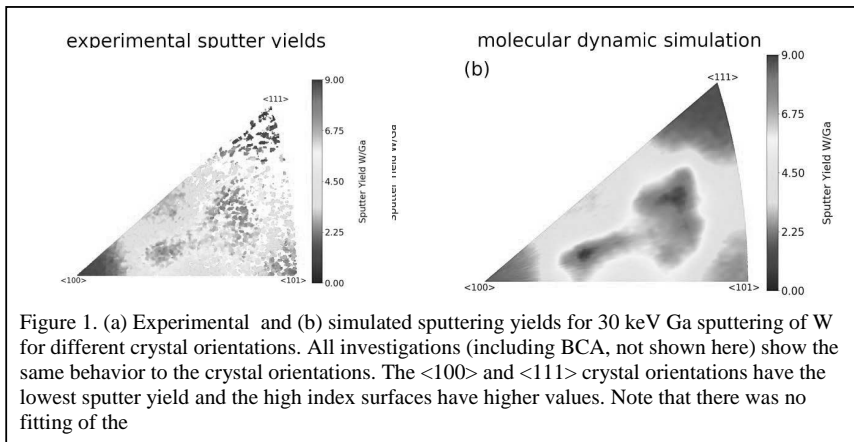
†Institute of Solid State Electronics, TU Wien, Floragasse 7, A-1040 Wien, Austria

‡Physics Institute of University of Sao Paulo - Rua do Matao, Sao Paulo, Brazil

Sputtering, i.e. erosion of atoms from a surface due to individual ions, is the most fundamental ion-surface interaction. Even though the effect of crystal orientation on sputtering yields has of course been studied [1], a systematic study of sputtering over many different crystal orientations has been missing until recently. In Ref. [2] we developed new experimental and simulation techniques to obtain detailed knowledge of crystal-orientation dependent sputtering. This extended abstract is a summary of some key aspects of that work.

Sputter simulation programs like SDTrimSP assume an amorphous target i.e. the crystal lattice structure is completely ignored [3,4]. Often, the sputter yield of, e.g. a polycrystalline sample, is compared to simulations and the texture of the sample is not taken into account [5], even though it is well established that polycrystalline samples often have a preferred crystal orientation at the surface [6,7].

Former studies spent a lot of effort to investigate the sputter yield on single crystals and generated data around some specific crystal orientations [8-11]. To go beyond this standard approach, in this work [2] we utilized the recent developments of the electron backscatter diffraction (EBSD) technology that now allows measuring and generating orientation maps of a polycrystalline sample in a reasonable time. Tens of thousands of single crystal grains were sputtered, and the sputter yields were evaluated to create an erosion map in an inverse pole figure (IPF), which represents all possible crystal orientations. To understand the origin of the variation with crystal direction, we developed new molecular dynamics and binary collision approximation



simulation approaches that also allow simulating yields over all directions. The experimental sputter yields are in quantitative agreement to the simulations for all crystal orientations. The results show that sputter rate can vary by more than a factor of five in common metals, and that there is no wide range of crystal directions that would give the same sputter yield as an amorphous material.

Experimental method

For obtaining the experimental data, hot rolled polycrystalline W samples of the purity of 99.97 wt% (Plansee SE, Austria) were recrystallized at 2000K for 30 minutes under vacuum pressure below $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. The samples were ground and electro-polished to achieve at surfaces with height differences between the grains of less than 50 nm. The samples were sputtered with a Ga focused ion beam in an electron scanning microscope (FEL, Helios Nanolab 600). An EBSD detector (Oxford Instr., Symmetry) is attached to this microscope for measuring orientation maps of the sputtered areas. Using one machine avoids systematical errors, e.g. mounting the sample under a certain angle.

For the sputter experiment, a 30 keV scanning Ga⁺ ion beam was used to sputter around 1 μ m deep into the tungsten sample for getting reliable height data with a confocal laser scanning microscope (CLSM). The grains with the lowest sputter yield have an erosion of around 200 nm and grains with the highest sputter yield have an erosion of around 1500 nm. Afterwards, EBSD measurements were performed for getting the crystal orientation. The EBSD measurement is sensitive to the crystal lattice of the first 20 nm of the surface layer, which means that the crystal lattice is still intact.

The data of the orientation map and the height data were merged with a Python tool which is introduced in [12]. The height data were calculated to sputter yields with flux, sputter time and the size of sputtered area. The flux of the ion beam was measured with a Faraday cup in the scanning electron microscope (SEM). The focused ion beam (FIB) has the advantage that the sputtered area is well defined. Due to the well defined reference level outside of the sputtered area, the sputtered depth of each grain is known. Finally, sputter yields of ten thousands single crystals were evaluated and visualized in an IPF, such as that shown in Figure 1(a).

Simulation method

Independently of the experiment, we also developed a new MD simulation approach to obtain sputtering yields for arbitrary crystal orientations. In principle, MD simulations of the full development of collision cascades could provide the crystal direction dependence of sputtering. However, each full MD simulation is time-consuming, and to get a statistically reliable value for the sputtering yield in a single direction, thousands of impacts are needed. These calculations are computationally prohibitive for full MD simulations. Therefore, MD simulations were performed on two levels. First the MD simulation program MDRANGE, which is based on the recoil interaction approximation (RIA), was used [13, 14]. With MDRANGE the crystal direction dependence of the energy to recoils in the top 2 nm of the surface of tungsten was simulated for all crystal directions. Second, full MD cascade simulations were performed of 8 crystal directions to correlate energy to recoils with the sputtering yield. This is shown in Figure 2, and shows that there is a linear dependence of sputtering yield to energy to recoils within the statistical uncertainty.

IPFs of the sputtering yield were also simulated with the full cascade BCA code IMSIL [15]. Results of this work are reported in Ref. [2].

Results and discussion

The slope of the linear regression was used for the MDRANGE simulation to plot the energy to recoils as sputter yield in an IPF, which is shown in Figure 1(b). The comparison shows that the experimental data and the simulations are in excellent agreement.

The low index surfaces, e.g. $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$, have the lowest sputter yield. These

crystal orientations fulfill the channeling conditions in a BCC metal [16]. A detailed analysis showed that the crystal direction dependence is not due to conventional ion channeling, since this effect requires focusing of the ions in the channel. Analysis of the W sputtering showed that most sputtering comes from the first couple of monolayers [2], where the channeling focusing effect has not yet taken place. Instead, the strong dependence of the sputtering yields can be understood to be due to the crystal direction dependence of the energy deposition to the top surface layers (Figure 2). This result directly follows Sigmunds theory of sputtering [4], which states that sputtering yield is proportional to surface energy deposition. However, linear collision sequences were found to enhance the sputtering yield in W crystals when compared to amorphous material [2], an effect that does not follow from the Sigmund theory.

In separate full MD simulations, the sputtering yield from amorphous W was found to be 4.0 ± 0.2 , and the average over all directions in polycrystalline W 4.8 ± 0.2 , showing that indeed polycrystalline and amorphous W do not have even the same average sputtering yield. The BCA simulations gave the same result [2].

Conclusions

New experimental and simulation approaches were developed [2] for determining the crystal grain-orientation dependence of sputtering. Because of automated data collection processes, a huge amount of experimental data on sputtering could be collected, which, in turn, allows using filter techniques and new analysis methods to be applied on the dataset. This includes the optimization of the data due to the impact angle of the ions. The newly developed approaches consistently showed that for the system studied (30 keV Ga irradiation of W), the low-index surfaces have more than a factor of 5 lower sputter yield than the high-index surfaces. Moreover, they showed that there is no continuous wide range of crystal directions that would correspond to the random material assumed in common Monte Carlo binary collision approximation codes.

[1] R. Behrisch (ed.), Sputtering by Particle bombardment I, Springer, Berlin, 1981

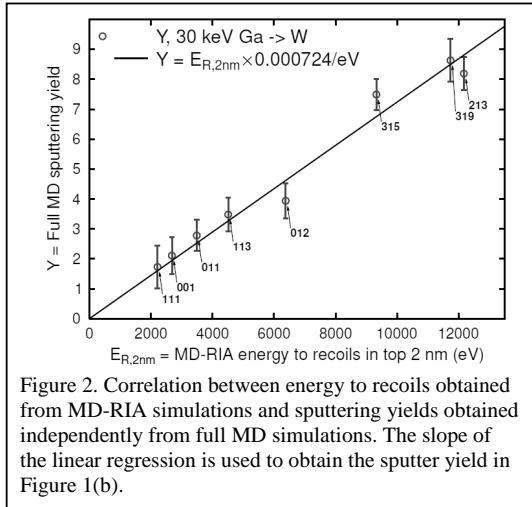


Figure 2. Correlation between energy to recoils obtained from MD-RIA simulations and sputtering yields obtained independently from full MD simulations. The slope of the linear regression is used to obtain the sputter yield in Figure 1(b).

- [2] K. Schlueter, K. Nordlund, G. Hobler, M. Balden, F. Granberg, O. Flinck, T. F. da Silva, and R. Neu, *Absence of a crystal direction regime where sputtering corresponds to amorphous material*, Phys. Rev. Lett. **125**, 225502 (2020), <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.125.225502>.
- [3] C. Lehmann and P. Sigmund, On the mechanism of sputtering, *physica status solidi (b)* 16, 507 (1966).
- [4] P. Sigmund, Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Physical Review* 184, 383 (1969).
- [5] R. Arredondo, M. Oberkoer, T. Schwarz-Selinger, U. von Toussaint, V. Burwitz, A. Mutzke, E. Vassallo, and M. Pedroni, Angle-dependent sputter yield measurements of kev D ions on W and Fe and comparison with SDTRIMSP and SDTRIMSP-3D, *Nuclear Materials and Energy* 18, 72 (2019).
- [6] M. Hölscher, D. Raabe, and K. Lücke, Rolling and recrystallization textures of bcc steels, *Steel research* 62, 567 (1991).
- [7] A. Manhard, G. Matern, and M. Balden, A step-by-step analysis of the polishing process for tungsten specimens, *Practical Metallography* 50, 5 (2013).
- [8] A. Southern, W. R. Willis, and M. T. Robinson, Sputtering experiments with 1-to 5-kev Ar⁺ ions, *Journal of Applied Physics* 34, 153 (1963).
- [9] H. E. Rosendaal, Sputtering yields of single crystalline targets, in *Sputtering by particle bombardment I* (Springer, 1981) pp. 219-256.
- [10] D. E. Harrison Jr, P. Kelly, B. J. Garrison, and N. Winograd, Low energy ion impact phenomena on single crystal surfaces, *Surface Science* 76, 311 (1978).
- [11] G. K. Wehner, Sputtering of metal single crystals by ion bombardment, *Journal of Applied Physics* 26, 1056 (1955).
- [12] K. Schlueter, M. Balden, and T. da Silva, Evaluating crystal-orientation-dependent properties on polycrystalline tungsten: Example oxidation, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* , 105189 (2020).
- [13] K. Nordlund, F. Djurabekova, and G. Hobler, Large fraction of crystal directions leads to ion channeling, *Physical Review B* 94, 214109 (2016).
- [14] K. Nordlund, Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1{100 kev energy range, *Computational Materials Science* 3, 448 (1995).
- [15] G. Hobler, Monte Carlo simulation of two-dimensional implanted dopant distributions at mask edges, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 96, 155 (1995).
- [16] J. Davies, J. Denhartog, and J. Whitton, Channeling of Mev projectiles in tungsten and silicon, *Physical Review* 165, 345 (1968).

ION BEAM SPUTTERING OF GALLIUM OXIDE

D. Kalanov and C. Bundesmann

*Leibniz Institute of Surface Engineering (IOM), Leipzig, Germany,
e-mail: dmitry.kalanov@iom-leipzig.de;*

Ion beam sputtering is a deposition technique, which provides unique opportunities to control the sputtering and deposition processes, and to study the correlations between them. Previous comprehensive investigations of the ion beam sputter deposition (IBSD) process were carried out for amorphous monoatomic and binary oxide films [1]. Among others, it could be shown that the process provides an intrinsic ion-assist, which can be used to tune several thin film properties.

In the present work, these investigations are extended to a new material system, gallium oxide (Ga_2O_3). This material is of high technological interest because of its interesting properties, such as a wide bandgap and a high breakdown field strength, which enable its use, for instance, in ultra-high-power electronics [2]. To fully exploit the potential of Ga_2O_3 thin films, high crystalline quality is needed, which can be achieved only through a better fundamental understanding and control of the deposition process. Other groups demonstrated for different monoatomic and binary materials that IBSD is capable to grow epitaxial films with high crystalline quality. However, these studies disregarded, for instance, one of the previously identified major process parameters, namely the sputtering geometry.

The present work is aimed at a systematic study of ion beam sputter deposition of Ga_2O_3 films by investigating the fundamental correlations between process parameters, properties of secondary (sputtered and scattered) particle species, and thin film properties.

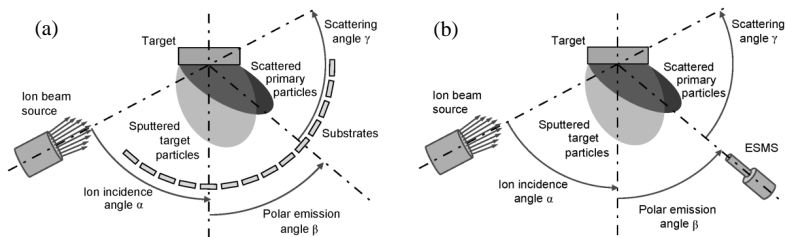


Figure 1. Schematic drawings of an IBSD setup [1]: (a) thin film deposition on multiple substrates at different emission angles, (b) energy-selective mass spectrometry (ESMS) of secondary particle species.

Figure 1 shows the experimental setup. It allows adjusting geometrical parameters (ion incidence angle, polar emission angle) and ion beam parameters (ion energy, ion species). These parameters affect the angular and energy distributions of the sputtered target and scattered primary particles, which have a direct impact on thin film properties [1]. Figure 1a illustrates the setup configuration for film deposition, and Figure 1b the configuration for energy-selective mass spectrometry of sputtered and scattered particle species.

The ion beam source is based on a radio-frequency (RF) discharge with a three-grid multi-aperture extraction system with an open diameter of 16 mm. Oxygen was used as process gas (and source of primary ions) with a volumetric flow rate of 7 sccm. The base pressure was 2×10^{-5} Pa, and the typical working pressure was about 8×10^{-3} Pa. The RF-power in all experiments was set to 130 W. The Ga_2O_3 target was ceramic (Testbourne Ltd, diameter 4 inches, thickness 6 mm, purity 99.99%), produced from powder by sintering.

An energy-selective mass spectrometer (ESMS) Hiden EQP300 was used to measure the distributions of the energy-to-charge number E/z at different mass-to-charge numbers M/z for several secondary ion species, namely O_2^+ , O^+ , and Ga^+ .

For a ceramic target, another challenge appears – the bombarded surface is getting charged positively by the incoming ions. A sheath is formed, which only fast ions can escape. Additionally, it imposes an extra energy to the secondary ions (but not to the secondary neutrals). However, too energetic ions could affect the film quality in an unwanted manner. Hence, two additional elements were used to compensate the surface charge: a tungsten wire neutralizer, which served as a source of electrons, and a beam switch pulsing unit for the potentials of extraction grids. The optimal parameters for the neutralizer were voltage of 12.5 V with a current of 4.2 A, and for the beam switch – pulse frequency of 18 kHz with a duty cycle of 20%.

Figures 2-4 show energy distributions of O_2^+ , O^+ , and Ga^+ ions in dependence on ion incidence angle α for a fixed primary ion energy of $E_{\text{ion}} = 500$ eV (subplots a-c), and in dependency on primary ion energy for a fixed ion incidence angle of $\alpha = 30^\circ$ (subplots d-f).

The data show, that the shape of the energy distributions of O_2^+ ions does not significantly change in dependence on sputtering geometry (Figures 2a-c), while getting broader with an increase of the primary ion energy (Figures 2d-f).

The energy distributions of O^+ ions (Figure 3), in addition to the dependence on primary ion energy, reveal the formation of a minor high-energy tail for larger emission angles β or, in other words, for smaller scattering angles $\gamma = 180^\circ - \alpha - \beta$, which serves as a more representative quantity for the description of geometric effects [1].

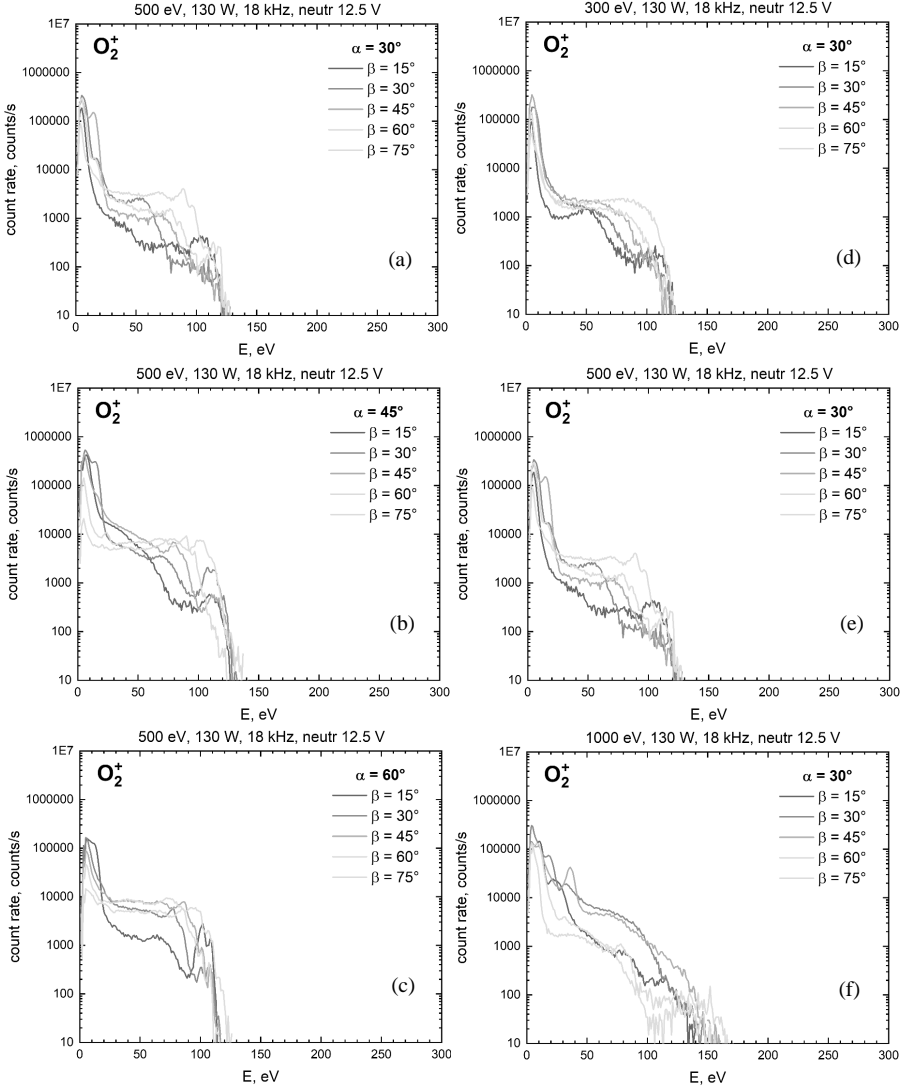


Figure 2. Energy distributions of O_2^+ ions in dependence on ion incidence angle α for fixed primary ion energy of $E_{ion} = 500$ eV (a-c), and in dependence on primary ion energy E_{ion} for a

fixed ion incidence angle of $\alpha = 30^\circ$. Different line colors correspond to different polar emission angles β .

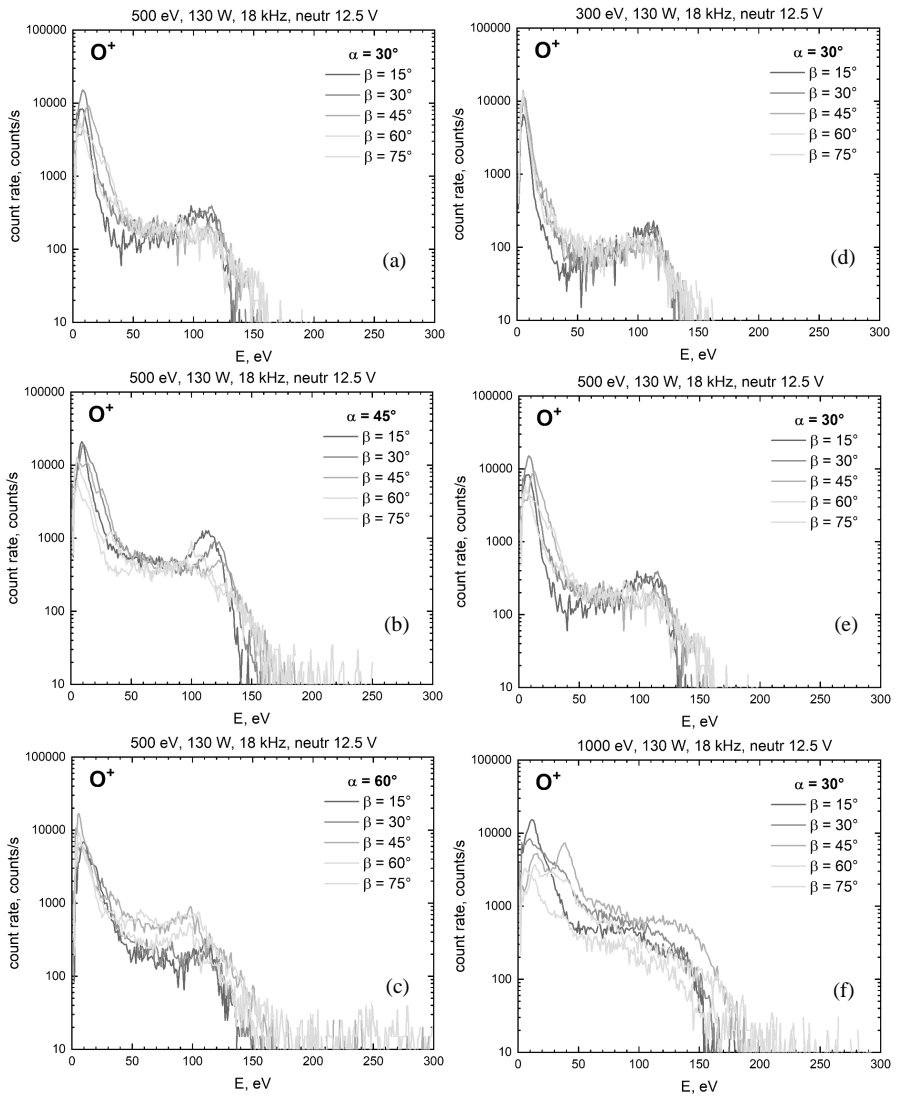


Figure 3. Energy distributions of O^+ ions in dependence on ion incidence angle α for fixed primary ion energy of $E_{\text{ion}} = 500$ eV (a-c), and in dependency on primary ion energy E_{ion} for a fixed ion incidence angle of $\alpha = 30^\circ$. Different line colors correspond to different polar emission angles β .

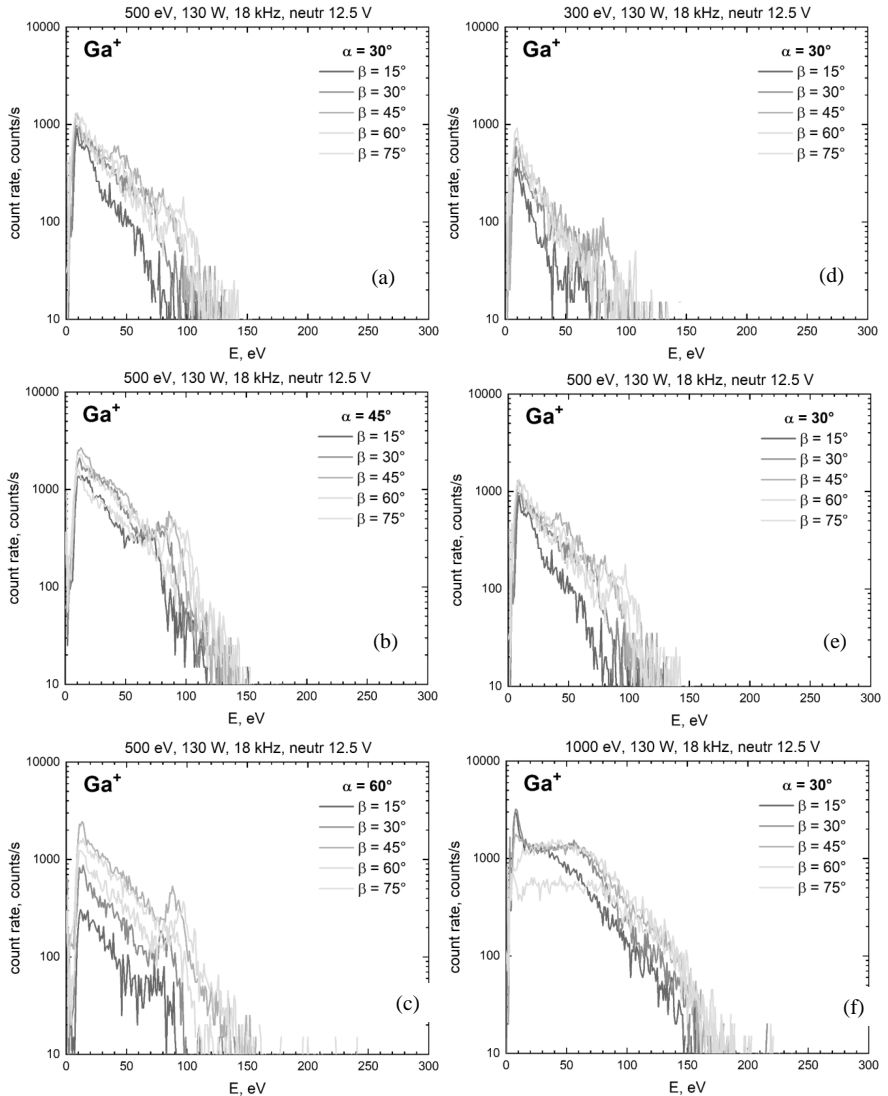


Figure 4. Energy distributions of Ga^+ ions in dependence on ion incidence angle α for fixed primary ion energy of $E_{\text{ion}} = 500$ eV (a-c), and in dependency on primary ion energy for a fixed ion incidence angle $\alpha = 30^\circ$. Different line colors correspond to different polar emission angles β .

The distributions of sputtered Ga^+ ions (Figure 4) also show the prominent dependence on the primary ion energy: not only the shape is broadened, but the absolute ion flux is increased.

The observations in the current work agree with the overall picture of the process for a variety of materials [1].

The demonstrated changes of the properties of the secondary particles emphasize the importance of sputtering geometry and the energy of primary ion species and will serve as markers for the growth of Ga_2O_3 thin films optimized towards the desired properties.

1. C. Bundesmann, H. Neumann, J. Appl. Phys. 124 (2018) 231102.
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.

Nano-hillock formation on CaF_2 due to cluster-ion irradiation

G.L. Szabo¹, M. Lehner¹, L. Bischoff², W. Pilz², U. Kentsch², F. Aumayr¹,
N. Klingner², R.A. Wilhelm¹

¹ TU Wien, Institute of Applied Physics, 1040 Vienna, Austria,
e-mail: gszabo@iap.tuwien.ac.at;

² Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials
Research, 01328 Dresden, Germany

Slow highly charged ions (HCIs) and swift heavy ions (SHIs) are known to induce nano-structuring on semi-conductors and insulators due to electronic excitations in the target's electronic system. The bandgap of such materials results in an electronic confinement, preventing the energy deposited in the target from dissipating. Subsequent electron-phonon-coupling starts a rapid thermal expansion and further quenching of the irradiated area, forming protruding nano-hillocks on the surface [1-5]. This process is shown in figure 1 on the left side.

We present here a direct way to generate nano-hillocks by irradiating a CaF_2 (111) surface with slow heavy cluster ions, triggering the hillock formation by deposition of the ions' kinetic energy into a small volume directly into the targets' lattice, which can be seen schematically in figure 1 on the right side. CaF_2 , an earth-alkalide halide, was repeatedly

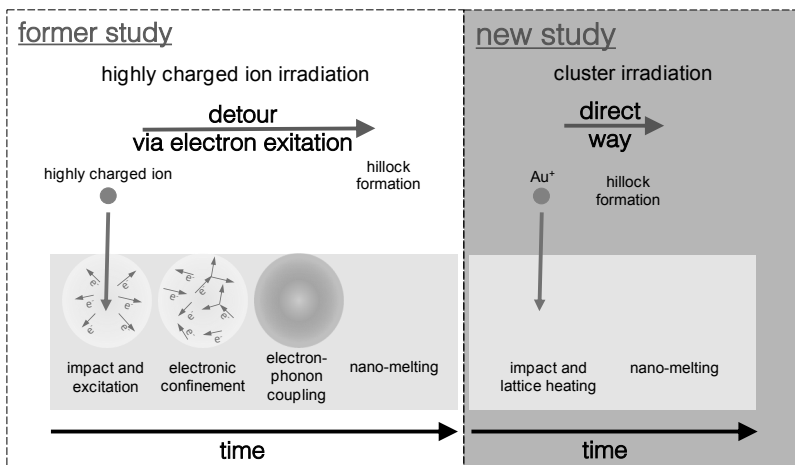


Figure 1 Schematic of processes inducing nano-hillock formation, describing the indirect process via electron-phonon coupling on the left side and the direct process via direct knock-on on the right side.

investigated regarding nano-structuring with SHIs [4,5] and HCIs [1-3] and therefore provides a data set to draw direct comparison with our new study.

The samples were investigated with AFM in tapping mode under ambient conditions, revealing atomically flat surfaces with mono-atomic steps that are a result from the production process. Some areas were also found to have clustered islands that appear to be remaining contaminations on the surface. The irradiations were performed at the Ion Beam Center of the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) utilizing a liquid metal alloy ion source [6] with $\text{Au}_{82}\text{Si}_{18}$ as source material. Gold clusters Au_a with sizes $a = 1-10$ were extracted and accelerated to 30 keV. To differentiate a possible nano-hillock formation from contamination, different fluencies were used for irradiation, ranging from $1 \cdot 10^{10}$ up to $1.3 \cdot 10^{12}$ ions/cm². For better reproducibility of the analysis, the irradiations were performed on two different samples on different areas, where the irradiated surface is comparable to the pristine one on each sample. AFM tapping mode measurement under ambient conditions was performed after irradiation at the TU Wien.

Hillock-like nanostructures, using a Cypher AFM with Olympus Micro Cantilever OMLC-AC240TS-R3 tips (tip constant 2N/m) and a nominal tip radius of 7-12 nm, are comparable

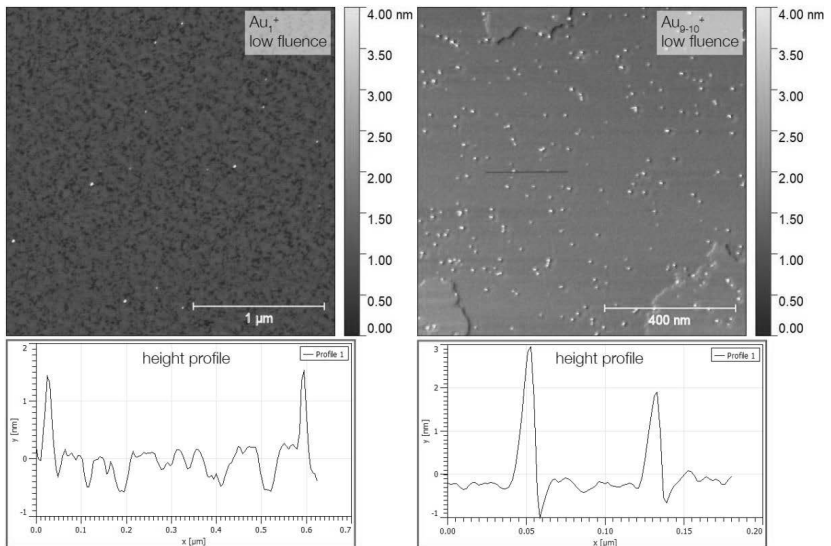


Figure 2 AFM tapping mode image of irradiated CaF₂, including height profiles of nano-hillocks for irradiation with Au_1^+ and Au_{9-10}^+ ion cluster.

to those found in [1,2]. Figure 2 shows topographic AFM images of a CaF_2 (111) surface irradiated with Au_1^+ (a) and Au_{9-10}^+ (b), both with fluencies of about 1×10^{10} ions/cm². With increasing fluence the number of nano-hillocks increases, pinpointing the origin of those structures to the cluster-ion irradiation. To get sufficient statistics, about 100-150 hillocks per measurement were analysed regarding their height and volume. The areal density of nano-hillocks generated was found to be in the range of 20% of the applied fluence, which may result from systematic uncertainties in fluence determination in a FIB with very low fluencies compared to typical FIB experiments.

As it can be seen in figure 2, the height of nano-hillocks was found to be in the range of 1-2 nm. For Au_1^+ the mean height is 1 nm, while the mean height for Au_{9-10}^+ is about 2 nm, indicating an increase in hillock height with increasing cluster size. Comparing the results for Au_1^+ , Au_2^+ , Au_3^+ , Au_{5-7}^+ and Au_{9-10}^+ an increase in cluster-height is observed. Assuming that the kinetic energy is distributed evenly to the atoms forming the cluster-ion after break-up, each atom has a specific stopping power that is related to its initial kinetic energy. Thus, larger clusters obtain lower stopping per atom but higher overall stopping per cluster.

To draw a comparison with existing results [1,2], first the creation of nano-hillocks induced by HCIs is discussed. An impinging HCI deposits a certain amount of energy into the target, which is a sum of electronic stopping, nuclear stopping and potential energy. While the first two parts are only dependent of the initial kinetic energy, the latter one depends on the charge state of the HCI. The nuclear stopping resembles the direct transfer of energy to the targets lattice system, which is a direct excitation of phonons. Contrary to this, the electronic stopping and the potential energy induce an excitation of the electronic system of the target. For HCIs, the electronic stopping was found to be negligible [1], therefore the potential energy is responsible for the formation of nano-hillocks on a CaF_2 (111) surface. When the HCI approaches the targets surface, an electron transfer from the target into the highly excited states of the ion starts, inducing a strong electronic excitation at the region of impact. Via electron-phonon-coupling, subsequent lattice heating, a rapid thermal expansion and further quenching of the target's material is induced, which is explained within the thermal spike model [7].

We propose, that for the irradiation with cluster-ions, the energy transfer solely takes place by direct knock-on processes and hence leading to an excitation of phonons in the target or direct atom displacements. The subsequent process of formation of nano-hillocks is assumed to be comparable to that found for nano-hillocks formed by irradiation with HCIs, namely the rapid

thermal expansion and quenching of the target material around the area of impact. The process of nano-hillock formation induced by cluster-ions is surface sensitive, i.e., it occurs only in the topmost layers of the target as the atoms in the cluster are effectively stopped in a few nanometres. It can be seen in figure 2 that the more atoms a cluster contains, the higher the nano-hillock gets. We assume that this is due to cluster-ions containing less atoms have a higher penetration depth into the target, triggering the phonon excitations at a deeper level and hence the thermal expansion takes place farther away of the targets surface. Figure 3 shows that the less kinetic energy per atom a cluster-ion obtained, the lower the interaction length/depth and the higher is the surface sensitivity becomes.

We see that it is not only possible to create nano-hillocks using cluster-ions, but that the height of the hillocks can be tuned by varying the size of the impinging cluster. Since we don't rely on a high bandgap target material for nano-structure formation, hillocks may be produced even on metallic surfaces, which are inert to SHIs and HCIs.

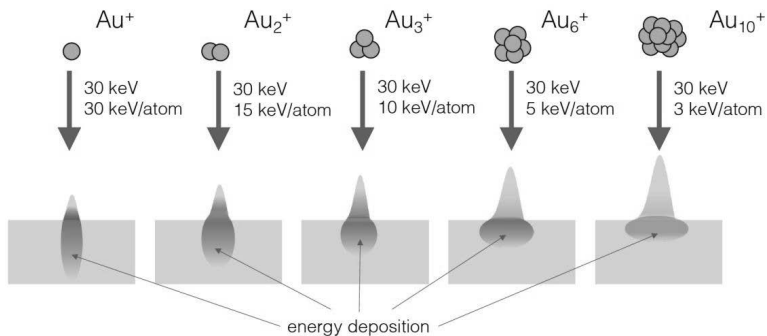


Figure 3 Schematic of the formation of nano-hillocks depending on the cluster-size and the kinetic energy per atom.

- [1] El-Said A, Heller R, Meissl W, Ritter R, Facsko S, Lemell C, Solleder B, Gebeshuber I C, Betz G, Toulemonde M, Möller W, Burgdörfer J and Aumayr F *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237601 (2008)
- [2] El-Said A, Meissl W, Simon M C, Crespo-López-Urrutia J R, Gebeshuber I C, Lang M, Winter H, Ullrich J and Aumayr F *Nucl. Instr. and Meth. B* **256**, 346 (2007)
- [3] El-Said A, Wilhelm R A, Heller R, Sorokin M, Facsko S and Aumayr F *Phys. Rev. Lett.* **117**, 126101 (2016)

- [4] Gruber E, Salou P, Bergen L, El-Kharrazi M, Lattouf E, Grygiel C, Wang Y, Benyagoub A, Levasseur D, Rangama J, Lebius H, Band-d'Etat B, Schleberger M and Aumayr F *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 405001 (2016)
- [5] Toulemonde M, Benyagoub A, Trautmann C, Khhalfaoui N, Boccanfuso M, Dufour C, Gourbilleau F, Grob J J, Stoquert J P, Constantini J M, Haas F, Jacquet E, Voss K O and Meftah A *Phys. Rev. B* **85** 054112 (2012)
- [6] Bischoff L, Mazarov P, Bruchhaus L and Gierak J *Appl. Phys. Rev.* **3** 021101 (2016)
- [7] Dufour C, Khomrenkov V, Wang Y Y, Wang Z G and Aumayr F J. *Phys.: Condens. Matter* **29** 095001 (2017)

SPUTTERING OF Ni-BASED ALLOYS WITH GAS CLUSTER IONS

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

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,
Leninskie gory, 1, Moscow 119991, Russia
E-mail: ieshkin@physics.msu.ru*

²*NUST "MISIS", Leninskiy prospect, 4, Moscow 119049, Poccia*

Gas cluster ion beams (GCIB) are widely used for surface modification (smoothing, etching, nanopattern formation) and analysis (as the probing or the profiling beam). In both cases, most often one has to deal with multicomponent targets. Nevertheless, the features of multicomponent targets sputtering with gas cluster ions are almost unknown [1]. In this work we present a study of GCIB interaction with the surfaces of Ni-based alloys Ni_xPd_y (1 < x, y < 5) and NiMoRe (86:10:4). Unlike compounds with fixed ratio of components, the used alloys are solid solutions and permit substantial changing of the components ratio. This fact makes it possible to exclude the influence of the processes caused by formation of regions with different physical properties.

The samples were irradiated using PHI 5000 VersaProbe II by ULVAC-PHI. Argon cluster ions Ar_n⁺ had the average size n=2500 and energy 20 keV. Samples could be tilted so that GCIB was directed onto a sample surface normally or at 55° off-normal. The beam was scanned over 2x2 mm. During the irradiation process the surface composition was controlled by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with monochromatized Al K α line (h ν = 1486.6 eV) probe with spot diameter 200 μ m. The photoelectron detector was placed at 45° from the surface normal for 55° GCIB and at 66° for normal GCIB. The XPS lines used for surface composition evaluation are shown in Table I. The pressure inside the sample chamber was less than 10⁻⁷ Pa before irradiation and less than 10⁻⁴ Pa with the GCIB on. The surface topography was controlled before and after irradiation by means of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

	Atomic mass, <i>M</i> (a.m.u.)	Surface binding energy, <i>U</i> (eV)	XPS line
Ni	59	4,44	2p _{3/2} / 3p
Pd	106	3,89	3d
Mo	96	6,82	3d
Re	186	8,03	4f

Table I. Parameters of the alloys components.

XPS measurements showed that in the process of sputtering the surface became enriched with Ni in case of Ni_xPd_y and with Mo and Re in case of NiMoRe. The dynamics of Ni surface concentrations on two of the used samples is shown in Fig. 1a. The curves can be approximated with exponents; the dose of reaching the steady state surface concentration was much higher for NiMoRe.

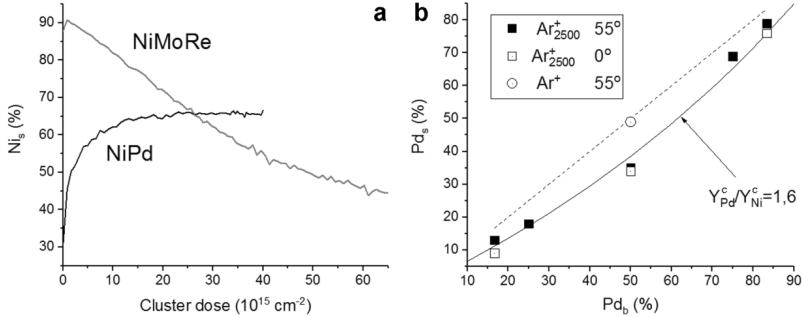


Fig. 1. (a) – The dynamics of Ni surface concentration for NiPd and NiMoRe under GCIB irradiation. (b) – Pd surface concentration for Ni_xPd_y alloys with various bulk Pd concentration. The dashed line corresponds to the absence of preferential sputtering, the solid line corresponds to the ratio of Pd and Ni sputtering yields of 1.6 in Eq. (1).

Determining sputtering yields of an alloy component as $Y_i^c = Y_i / c_i^s$, where Y_i and c_i^s are partial sputtering yield and surface concentration of the i -th alloy component, correspondingly, for the steady state regime ($Y_A / Y_B = c_A / c_B$) one has [2]:

$$Y_A^c / Y_B^c = (c_A / c_B) / (c_A^s / c_B^s). \quad (1)$$

The latter equation allows of calculating the surface concentrations of alloy components for a known ration of sputtering yields. The corresponding curve calculated for Ni_xPd_y sputtering for a constant ratio $Y_{Pd}^c / Y_{Ni}^c = 1.6$ is presented in Fig. 1b. The same figure shows the experimental values of Pd surface concentration after reaching the steady state for GCIB irradiation and for irradiation with atomic Ar^+ ions with the energy of 3 keV. Ar^+ bombardment results in only a weak surface enrichment with Ni (compare with LEIS investigation [3]), while Ar_{2500}^+ results in a strong surface enrichment with atoms of the same type. The effect can be attributed to the preferential sputtering of Pd. We should underline that the experiments with off-normal and with normal GCIB incidence both gave close results, though a pronounced ripple-like surface relief was developed in the first case (Fig. 2), and no surface relief was developed in the second case.

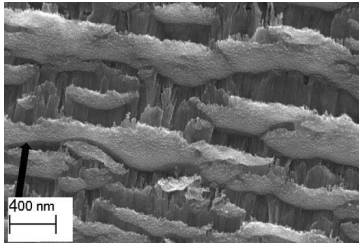


Fig. 2. Surface topography of NiPd after inclined irradiation with gas cluster ions. The arrow shows the ion beam direction.

The principal parameters determining the process of preferential sputtering of the components are their mass ratio M_A/M_B and the ratio of their surface binding energies U_A/U_B [4]. For Ni_xPd_y alloys, the surface was enriched with Ni, which is the lighter component and at the same time is the component with the higher surface binding energy. This effect is expected from the point of view of the sputtering models based on evaporation (the component having lower surface energy is evaporated more easily, it is Pd in our case) and from the point of view of the models based on the sputtering from shock waves (the atoms at the shock wave front have the same velocity, so the heavier component would gain higher energy and easier overcome the surface barrier, again Pd). But for NiMoRe, the surface was enriched with Mo and Re, which are the heavier components with higher surface binding energies. It means that the role of surface binding energy is more important for the preferential sputtering.

The analytical depth of the XPS lines was in the range 1.0 – 2.0 nm (for normal electron emission). As the topmost surface composition is determined primarily by the process of preferential sputtering, to understand the role of segregation and diffusion, more detailed information about the depth distribution of the components is needed, which will be the direction of our future work. Nevertheless, on this stage already we used two XPS lines of Ni for the normal GCIB incidence (without surface relief development): Ni 2p_{3/2} with the analytical depth ~1 nm and Ni 3p with the depth ~2 nm. Both for NiPd and for NiMoRe the concentration of Ni evaluated by the two lines differed by 6 – 10 %: in depth the concentration was closer to the bulk one.

The work was supported by Russian Science Foundation, project № 21-19-00310, <https://rscf.ru/project/21-19-00310/>

1. A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, A.A. Tatarintsev, V.S. Chernysh, B.R. Senatulin, E.A. Skryleva, Surf. Sci. 700 (2020) 121637.
2. Sputtering by Particle Bombardment II, ed. R. Behrish, Springer-Verlag, 1983.
3. V.S. Chernysh, H.H. Brongersma, P. Brüner, T. Grehl, Nucl. Instr. and Meth. B 460 (2019) 180.
4. C. Anders, H.M. Urbassek, Nucl. Instr. and Meth. B 228 (2005) 84.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
АМОРФНЫХ МИШЕНЕЙ – МАТЕРИАЛОВ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА-
РЕАКТОРА**

**SIMULATION OF ION IRRADIATION OF CRYSTALLINE AND AMORPHOUS
TARGETS – TOKAMAK-REACTOR FIRST WALL MATERIALS**

Д. С. Мелузова*, П. Ю. Бабенко, А. Н. Зиновьев, А. П. Шергин

D.S. Meluzova, P.Yu. Babenko, A.N. Zinoviev, A.P. Shergin,

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: dmeluzova@gmail.com

This is an overview of a series of studies concerning various processes which occur during atomic bombardment of crystalline and amorphous solids. These studies were focused on Be, C, W targets as these are the plasma-facing materials in the ITER tokamak-reactor and other tokamaks. The emphasis was made on atom-target combinations which lack reliable experimental data. Values of reflection and sputtering coefficients, linear energy losses and ranges of atoms in solids were obtained via computer simulation performed using an original code. The influence of interaction potential on simulation results was also studied.

Работа токамака-реактора ИТЭР планируется на D-T плазме. Перспективные материалы первой стенки и дивертора (Be, C, W) будут подвергаться интенсивному облучению потоком нейтральных атомов, покидающих плазму. Очевидно, что явление отражения атомов от поверхностей в токамаке-реакторе будет играть важную роль в достижении ключевых параметров плазмы и определении тепловой нагрузки на материалы. Экспериментальные данные по коэффициентам отражения от Be отсутствуют, а для C и W крайне ограничены [1,2]. Также отсутствуют достоверные данные о пробегах перечисленных атомов в аморфном вольфраме. Знание пробегов атомов требуется для оценки образования дефектов в токамаке-реакторе и накопления изотопов водорода в материале. Помимо изотопов водорода интерес представляют также атомы He – продукты термоядерной реакции. Компьютерное моделирование перечисленных процессов позволяет восполнить указанные пробелы. Отметим, что для достоверного численного исследования потребовалось уточнение ряда параметров, описывающих взаимодействие атомов с твёрдым телом.

Моделирование проводилось с помощью оригинального кода, основанного на методах ВСА и траекторий. Одним из основных параметров, выбор которого влияет на результат моделирования, является потенциал взаимодействия налетающего атома с атомами мишени. В работе [3] было продемонстрировано, что использование теории функционала плотности (DFT) для определения потенциала взаимодействия атомов даёт результат, который лучше согласуется с экспериментальными данными, чем широко-используемый потенциал ZBL (рис. 1). С использованием DFT были разработаны оригинальные потенциалы взаимодействия для комбинаций атомов H и He с Be, C, W. Для данных потенциалов взаимодействия положение и глубина потенциальной ямы, наличие которой в потенциале предсказывает DFT, согласуются с экспериментальными и расчётными параметрами соответствующих двухатомных молекул.

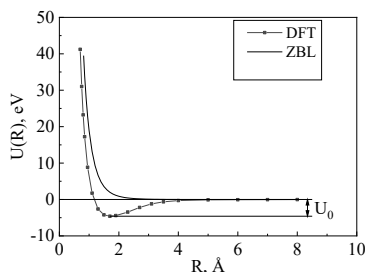


Рис. 1. Сравнение потенциала, полученного методом DFT, с потенциалом ZBL [4] для комбинации D-W. U_0 – притягивающая яма в потенциале, предсказанная методом DFT.

Обнаружено неожиданно сильное влияние ямы в потенциалах на отражение атомов от поверхности аморфных мишеней, которое проявляется при энергиях порядка сотен эВ для углов скольжения $<20^\circ$ (рис. 2): хорошо видно изменение от практически стопроцентного отражения к заметному поглощению частиц поверхностью. При энергиях свыше 2 кэВ это различие незначительно. На рис. 3 показано сравнение значений пробегов атомов в вольфраме, рассчитанных с использованием потенциалов с ямой и без. Значения пробегов, полученные с использованием DFT потенциала, превышают значения, полученные с потенциалом ZBL. С ростом энергии влияние потенциала ослабевает. Влияние потенциала взаимодействия при низких энергиях можно объяснить преобладанием ядерных тормозных способностей, зависящих от потенциала, над электронными в данном энергетическом диапазоне.

Для проверки применимости потенциалов с ямой для моделирования взаимодействия атомов с изучаемыми мишенями было проведено сравнение рассчитанных коэффициентов отражения с существующими экспериментальными данными для комбинации D-C, а также был проведён дополнительный расчёт пробегов

для хорошо изученной комбинации H-Si. Оба сравнения охватывают диапазон энергий, в котором проявляется влияние потенциальной ямы на результат. В обоих случаях было продемонстрировано хорошее согласие с результатами экспериментов. Данная проверка дала основание для использования потенциала DFT для расчёта коэффициентов отражения и пробегов атомов H, D, T, He при бомбардировке аморфных мишеней Be, C, W в широком энергетическом диапазоне $100 \text{ эВ} \div 10 \text{ кэВ}$, который соответствует типичным энергиям частиц плазмы. Сравнение с результатами независимых расчётов коэффициентов отражения, которое возможно при энергиях $>1 \text{ кэВ}$, когда выбор потенциала слабо влияет на результат, показало удовлетворительное согласие с полученными значениями. В ходе моделирования пробегов также получены распределения пробегов по глубине для комбинаций H-Si и D-W, и полученные распределения описаны характеристиками, позволяющими построить распределения пробегов по глубине, не прибегая к расчётам.

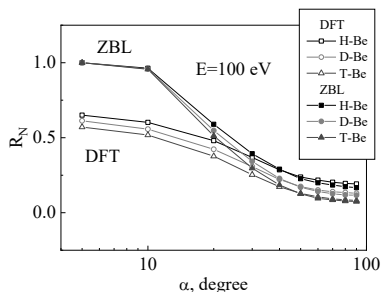


Рис. 2. Коэффициенты отражения различных изотопов водорода с энергией 100 эВ от мишени из Be в зависимости от угла падения (отсчёт от поверхности) при использовании потенциалов DFT и ZBL.

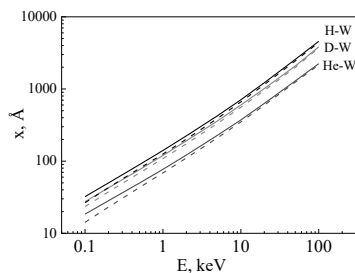


Рис. 3. Сравнение расчётных зависимостей среднего пробега от энергии налетающих частиц для комбинаций H-W, D-W, He-W, полученных с использованием потенциалов DFT (сплошные линии) и ZBL (штриховые).

Дальнейшее изучение прохождения атомов H, D, T через аморфные мишени позволило сделать выводы, касающиеся распределения энерговыделения по глубине в материалах токамака-реактора. Было продемонстрировано, что при энергиях налетающих частиц $\leq 100 \text{ кэВ}$ максимум энерговыделения приходится на область вблизи поверхности, а при больших энергиях в распределении выделяется пик Брэгга. Анализ распределения энерговыделения в материалах первой стенки при облучении пучком частиц с энергиями, соответствующими типичному спектру атомов D и T, покидающих плазму (расчёт спектра аналогично [5]), показал максимум энерговыделения вблизи

поверхности, как и в случае моноэнергетических пучков. При этом отмечено, что атомы Т проникают в материал глубже, чем атомы D, что может приводить к их накоплению.

Помимо исследования прохождения атомов через аморфные мишени также было проведено моделирование интересного частного случая прохождения атомных частиц через кристалл – явления каналирования. В ходе анализа эволюции пространственного распределения пучка атомов D, захваченных в канал кристалла W(100) было обнаружено образование чёткой структуры пространственного распределения и её сохранение вплоть до глубины, составляющей до 90% от пробега частиц (рис. 4).

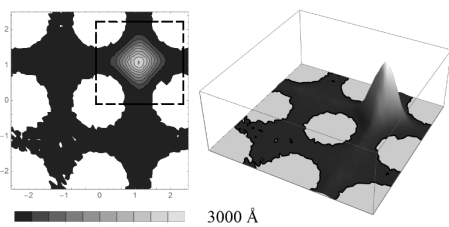


Рис. 4. Зависимость пространственного распределения частиц, захваченных в канал, от пройденного расстояния на глубине 3000 Å для комбинации D-W(100), начальная энергия 100 кэВ. На осях – расстояние в Å. Цветовая шкала показывает количество частиц, зарегистрированных в каждой точке пространства. Пунктирный квадрат – область облучения пучком D, соответствующая одному каналу кристалла.

Для моделирования распыления мишени из аморфного вольфрама лёгкими ионами был разработан специальный код, основанный на принципах молекулярной динамики и оптимизированный под специфику поставленной задачи. С целью сравнения с существующими экспериментальными данными и проверки правильности расчёта были рассчитаны коэффициенты распыления вольфрама ионами Ne. Основной задачей был расчёт коэффициентов распыления вольфрама бериллием, по которым экспериментальные данные отсутствуют. Для обеих комбинаций были получены зависимости коэффициента отражения от энергии налетающих частиц и от угла падения. В случае Ne продемонстрировано согласие с экспериментальными данными. Также разработана модель аналитического расчёта коэффициентов распыления вольфрама лёгкими ионами, которая объясняет универсальность зависимостей коэффициентов распыления от энергии в припороговой области.

- [1] V.V.Bandurko, N.N.Koborov, V.A.Kumaev, V.M.Sotnikov, O.V.Zabeyda, J. Nucl. Mat. 176-177 (1990) 630.
- [2] C.K.Chen, B.M.U.Scherzer, W.Eckstein, Appl. Phys. A. 33 (1984) 265.
- [3] A.Zinoviev, K.Nordlund, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 406 (2017) 511.
- [4] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, New York: Pergamon, 1985.
- [5] V.I.Afanasyev, M.I.Mironov, V.G.Nesenevich, M.P.Petrov, S.Ya.Petrov, Plasma Phys. Control. Fusion 55 (2013) 045008.

РАСПЫЛЕНИЕ КРЕМНИЯ АТОМНЫМИ И КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ ВИСМУТА: ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АТОМОВ В БОМБАРДИРУЮЩЕМ ИОНЕ И ИХ ЭНЕРГИИ НА КОЭФФИЦИЕНТ РАСПЫЛЕНИЯ

А.Б. Толстогузов^{1,3}, П.А. Мажаров⁴, С.И. Гусев¹
A. Tolstoguzov^{1,3}, P. Mazarov⁴, S.I. Gusev¹

¹ Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, 390005 Рязань, Россия,
E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

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

³ School of Physics and Technology, Wuhan University, 430072 Wuhan, China

⁴ Raith GmbH, 44263 Dortmund, Germany

An influence of the specific kinetic energy E_{sp} and nuclearity n of Bi_n^+ ($n=1-4$) projectiles on the sputter yield of Si was studied by the volume loss method. It was found that the specific sputter yield Y_{sp} exhibited non-additive increase with an increasing of n and E_{sp} . For Bi_n^+ projectiles at $E_{sp}=10$ keV.at⁻¹ the non-additivity factor k was equal to 0.41 ± 0.08 . The efficiency of energy transfer from projectiles to target atoms was in 2.8 times as much for Bi_3^+ projectiles as compared with Bi^+ ones.

Бомбардировка твердых тел кластерными (многоатомными) ионами с энергией в диапазоне единиц и десятков кэВ инициирует формирование нелинейных каскадов столкновений, в которых по сравнению с линейными каскадами, возникающими при бомбардировке атомными ионами с той же энергией, происходит более эффективный энергообмен между бомбардирующими частицами и атомами мишени (см., например, [1-4] и ссылки в этих работах). Это приводит к неаддитивному увеличению выхода распыленных атомных и кластерных ионов, зависящему от энергии и числа атомов в бомбардирующем ионе, а также от числа атомов в распыленном кластерном ионе.

Обсуждению механизмов, ответственных за формирование зарядового состояния (вероятности ионизации) распыленных частиц при бомбардировке кластерными ионами, посвящено много работ [1-4], которые в основном базируются на результатах измерений масс-спектров и энергетических распределений вторичных ионов. Вместе с тем, выход вторичных ионов зависит не только от вероятности ионизации, но и от коэффициента распыления.

Измерений коэффициентов распыления кластерными ионами, а тем более данных о сравнительной эффективности распыления атомными и кластерными ионами в одинаковых экспериментальных условиях, значительно меньше [5-7]. Коэффициент распыления можно рассчитать, измерив объем распыленного вещества и дозу бомбардирующих ионов (Volume Loss Method (VLM) [8]). В этом методе серьезные требования предъявляются к колонне первичного ионного пучка (ионной пушке), которая должна генерировать остророфокусированные и масс-сепарированные пучки

атомных и кластерных ионов с одинаковой удельной кинетической энергией E_{sp} , т.е. энергией, приходящейся на один атом в бомбардирующем ионе. Выполнение этого требования необходимо для надежного разделения вкладов в коэффициент распыления от энергии и от числа атомов n в бомбардирующем ионе.

Целью данной работы было измерение коэффициентов распыления кремния при бомбардировке атомными Vi^+ и кластерными ионами висмута Vi_n^+ ($n=2-4$) с одинаковой удельной энергией. Кроме того, нас интересовали зависимости коэффициентов распыления от удельной энергии, которые могут служить показателем эффективности передачи энергии от атомов, входящих в состав кластерных ионов, к атомам мишени.

Распыление полированной пластины Si (100) проводилось на коммерческом ионно-лучевом литографе VELION (Raith Nanofabrication, Germany) [9, 10]. Массесепарированные пучки атомных Vi^+ и кластерных ионов висмута Vi_n^+ ($n = 2-4$) [11] направлялись по нормали к поверхности мишени. Ускоряющее напряжение изменялось в диапазоне 10-40 кВ с шагом в 10 кВ, при этом диаметр пучка на мишени для всех типов ионов не превышал 100 нм (FWHM), а ионный ток был в пределах 19-950 пА в зависимости от энергии и числа атомов в кластерном ионе.

Всего было приготовлено 14 кратеров для различных бомбардирующих ионов висмута с энергиями 10, 20, 30 и 40 кэВ соответственно. Глубина кратеров определялась с помощью контактного профилометра Veeco DEKTAK 150 с вертикальным разрешением 0.1 нм. Измерения проводились в 3-х точках, произвольно выбранных на дне каждого кратера. Для кратеров, приготовленные при $E_{sp}=10$ кэВ/атом, т.е. при ускоряющих напряжениях 10, 20, 30 и 40 кВ для ионов Vi^+ , Vi_2^+ , Vi_3^+ и Vi_4^+ соответственно, средняя глубина составляла 27, 76, 87.5 и 107 нм. Погрешность измерений не превышала ± 0.5 нм.

Полный коэффициент распыления Y (sputter yield), т.е. количество распыленных атомов мишени, приходящихся на один бомбардирующий ион, вычислялся по формуле [8]

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

где V - объем распыленного вещества, равный произведению площади на глубину кратера, N - атомная плотность мишени ($N_{Si} = 5.0 \times 10^{22}$ ат/см³), F_{ion} - полная доза бомбардирующих ионов, которая определялась как

$$F_{ion} = \frac{I \cdot t}{e}, \quad (2)$$

где I - ионный ток на мишени, t - время облучения, e - элементарный заряд.

Помимо полного коэффициента распыления Y , мы определяли удельный коэффициент Y_{sp} (specific sputter yield), равный Y/n , т.е. в формуле (1) вместо полной ионной дозы использовалась полная доза бомбардирующих атомов $F_{at} = n \cdot F_{ion}$. С физической точки зрения Y_{sp} показывает сколько атомов мишени распыляется на один атом, входящий в состав кластерного иона.

Таблица. Ионные и атомные дозы бомбардирующих ионов Bi_n^+ ($n=1-4$) с удельной энергией 10 кэВ/атом и коэффициенты распыления Si, рассчитанные по методу VLM и в программе TRIM, а также фактор неаддитивности k

Ion	E , keV	F_{ion} , $\times 10^{14}$ ion	D_{ion} , $\times 10^{16}$ ion/cm ²	F_{at} , $\times 10^{14}$ at	D_{at} , $\times 10^{16}$ at/cm ²	Y	Y_{TRIM}	k	Y_{sp}
Bi^+	10	3.39	5.02	3.39	5.02	2.7	2.41	-	2.7
Bi_2^+	20	3.40	6.43	6.8	12.86	5.9	4.82	1.22	2.95
Bi_3^+	30	2.90	3.98	8.7	11.94	11.0	7.23	1.52	3.7
Bi_4^+	40	3.16	3.51	12.64	14.04	15.2	9.64	1.58	3.8

В таблице представлены экспериментальные данные ионных и атомных доз для Bi_n^+ ($n=1-4$) с энергией $E_{sp}=10$ кэВ/атом и значения Y и Y_{sp} , полученные методом VLM с погрешностью ± 0.2 . Помимо полных доз F_{ion} и F_{at} в таблице приведены дозы D_{ion} и D_{at} , нормированные на площадь кратеров распыления. Мы также провели вычисления коэффициентов распыления кремния с помощью Simple Sputter Yield Calculator (SSYC) [12] и в программе TRIM (Transport of Ions in Matter) [13]. Для 10 кэВ Bi^+/Si были получены значения Y равные 2.46 (SSYC) и 2.41 (TRIM), которые хорошо согласуются с экспериментальным значением 2.7 ± 0.2 . Отметим, что ни SSYC, ни TRIM не позволяют вычислить коэффициенты распыления для кластерных ионов, поэтому для них в таблицу были добавлены значения Y_{TRIM} , полученные путем умножения расчетного коэффициента распыления для атомных ионов на n , т.е. в предположении об аддитивном возрастании коэффициента распыления при бомбардировке кластерными ионами.

В качестве фактора неаддитивности k мы использовали значение тангенса угла наклона прямой линии, аппроксимирующей зависимость $Y_{sp}(n)$ при одинаковой удельной энергии E_{sp} . Из рис. 1 следует, что для Bi_n^+ ($n=1-4$) при $E_{sp}=10$ кэВ/атом, этот фактор равен 0.41 ± 0.08 .

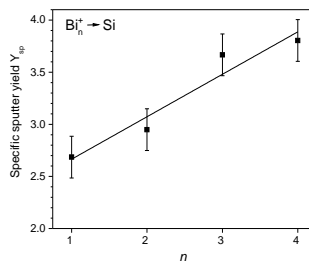


Рис. 1. Удельный коэффициент распыления Si ионами Bi_n^+ с $E_{sp}=10$ кэВ/атом в зависимости от числа атомов n . Тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой равен 0.41 ± 0.08 .

На рис. 2 представлены зависимости удельных коэффициентов распыления кремния ионами Bi_n^+ ($n=1-3$) от E_{sp} вместе с линейными аппроксимациями этих зависимостей. Там же приведен график $Y(E)$, полученный в программе TRIM для ионов Bi^+ с энергиями 10-40 кэВ. С увеличением n тангенсы углов наклона аппроксимирующих прямых возрастают с 0.09 ± 0.01 (Bi^+) до 0.25 ± 0.02 (Bi_3^+), т.е. в 2.8 раза. Это указывает на повышение эффективности передачи энергии атомам мишени при увеличении n .

По нашему мнению, неаддитивное увеличение коэффициента распыления Si с ростом n и E_{sp} происходит в основном за счет формирования в приповерхностной области мишени тепловых пиков, ответственных за более эффективное перераспределение энергии между движущимися и неподвижными атомами мишени (нелинейный режим распыления), чем при бомбардировке атомными ионами (линейный режим распыления). Нам удалось экспериментально показать, что при одной и той же удельной энергии увеличение числа атомов в бомбардирующем ионе ведет к неаддитивному росту Y_{sp} (рис. 1) за счет более эффективной передачи энергии от бомбардирующих ионов висмута к атомам кремния (рис. 2).

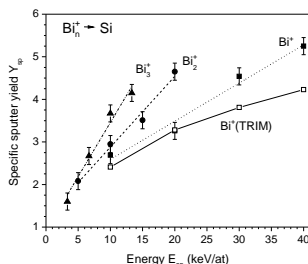


Рис. 2. Удельные коэффициенты распыления Si ионами Bi_n^+ ($n=1-3$) в зависимости E_{sp} . Для Bi^+ также приведены данные расчета в TRIM.

А.Б. Толстогузов и С.И. Гусев выражают благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за частичную финансовую поддержку в рамках государственного задания (FSSN-2020-0003).

1. P. Sigmund, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 406 (2017) 391.
2. Y. Le Beyec, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 174 (1998) 101.
3. С.Ф. Белых, А.Б. Толстогузов, А.А. Лозован, М.Е. Алешин, И.А. Елантьев, ЖЭТФ 145 (2014) 643.
4. Yu. Kudriavtsev, R. Asomoza, A. Hernandez, D. Yu. Kazantsev, B. Ya. Ber, A.N. Gorokhov, J. Vac. Sci. Technol. A 38 (2020) 053203.
5. A.V. Samartsev, A. Duvenbeck, A. Wucher, Phys. Rev. B 72 (2005) 115417.
6. P. Mazarov, A. Melnikov, R. Wernhardt, A.D. Wieck, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 7401.
7. L. Bischoff, W. Pilz, P. Mazarov, A.D. Wieck, Appl. Phys. A 99 (2010) 145.
8. P. Schneider, L. Bischoff, J. Teichert, E. Hesse, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 117 (1996) 77.
9. L. Bischoff, P. Mazarov, L. Bruchhaus, and J. Gierak, Appl. Phys. Rev. 3 (2016) 021101.
10. П. А. Мажаров, В. Г. Дудников, А. Б. Толстогузов, УФН 190 (2020) 1293.
11. W. Pilz, N. Klingner, L. Bischoff, P. Mazarov, S. Bauerdick, J. Vac. Sci. Technol. B 37 (2019) 021802.
12. <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield> (2021).
13. <http://www.srim.org/> (2021).

SURFACE MODIFICATIONS OF W-BASED MATERIALS UNDER HELIUM AND DEUTERIUM ION IMPLANTATION

O. V. Ogorodnikova¹, N.S. Klimov², Yu.M. Gasparyan¹, Z. R. Harutyunyan¹, V.S. Efimov¹,
D. Kovalenko², K. Gutarov^{1,2}, A.G. Poskakalov¹, M. M. Kharkov¹, A.V. Kaziev¹

¹*National Research Nuclear University 'MEPHI' (Moscow Engineering Physics Institute),
Kashirskoe sh. 31, 115409 Moscow, Russia*

²*State Research Centre of Russian Federation Troitsk Institute for Innovation and Fusion
Research, ul. Pushkovykh, vladenie 12, Troitsk, 108840 Moscow, Russia*

In a thermonuclear reactor, materials will be irradiated with hydrogen isotopes and helium (He), neutrons, and heat fluxes. Tungsten (W) and dense nano-structured tungsten (CMSII) coatings are used as plasma-facing materials in current tokamaks and suggested to be used for future fusion devices. In this regard, the study of the accumulation of He and deuterium (D) in W-based materials and corresponding surface modifications under normal operation conditions and transient events appears necessary for assessment of safety of fusion reactor due to the radioactivity of tritium and material performance and for the plasma fuel balance. Therefore, in this work, irradiation of W-based materials with D and He ions in stationary regime and in quasi-stationary high-current plasma gun QSPA-T below and above the melting threshold has been performed. In QSPA-T, a pulse duration was 1 ms and number of pulses was varied from one to thirty. In stationary plasma loads, ion energy was varied from 20 to 3 keV, temperature 300-1200 K and flux/fluence 10^{17} - 10^{21} at/m²s/ 10^{20} - 10^{25} at/m².

Material modification was investigated using an electron microscope equipped with a focused ion beam for in-situ cross sectioning and an x-ray diffractometer. The D and He retention in irradiated samples was measured by a method of thermal desorption spectroscopy using high resolution quadrupole mass-spectrometer to separate signals of He and D₂. The D retention in polycrystalline W (PCW) decreases with increasing the temperature at low fluence to 10^{22} D/m² and always decreases with increasing the temperature in the case of CMSII-W coating (Fig. 1a). The D retention in PCW initially increases and then decreases with increasing the temperature at high fluence (Fig. 1a). In low-temperature range, blisters in W occurs (Fig. 1b). However, He retention in W does not significantly depend on temperature at ion energy above 400 eV and low fluences up to 10^{22} He/m², while increases with increasing the temperature at ion energy below 80 eV and high fluences (Fig. 2a). The most destructive surface modifications caused by D (blistering, Fig. 1b) and He (nano-tendrils, or 'fuzz', Fig. 2b) occurs at low and high temperatures, respectively.

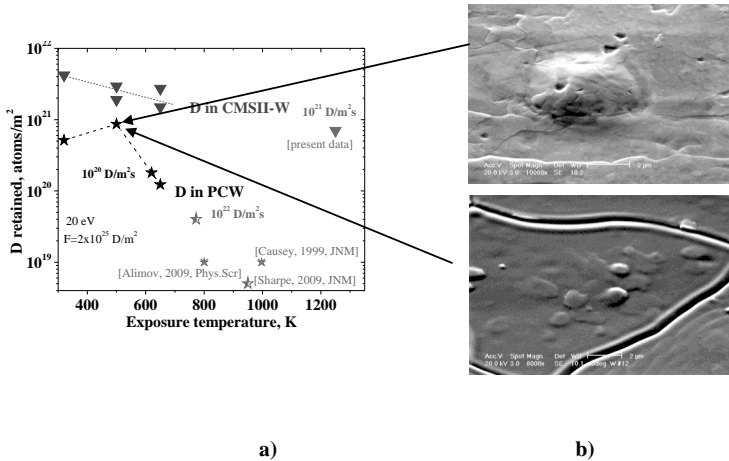


Fig. 1. a) The D retention in W coating (CMSII) and polycrystalline W (PCW) as a function of the temperature. b) SEM images of blisters. The arrows indicate the conditions of blister formation. Large-scale surface modifications occur at low temperature under D irradiation

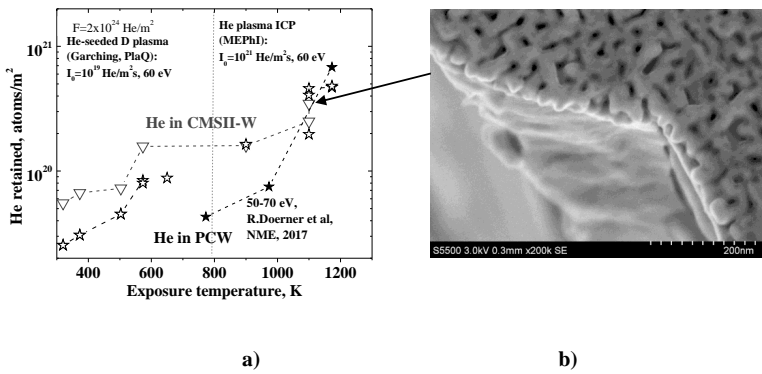


Fig. 2. a) The He retention in W coating (CMSII) and polycrystalline W (PCW) as a function of the temperature. The vertical line indicates experiments made at IPP, Garching and at MEPhI, Moscow. b) The high resolution SEM image of He-induced W 'fuzz'. The arrow indicates the conditions of fuzz formation.

Critical He retention for ‘fuzz’ grow in W-base materials is $>2 \times 10^{20}$ He/m² and temperature above 900 K. After exposure to the plasma gun, the W fibers in fuzz is enlarged and an open porosity is formed by interconnecting bubbles in ‘fuzz’ with an increase in the number of pulses (Fig. 3). He retention decreases only by a factor of three.

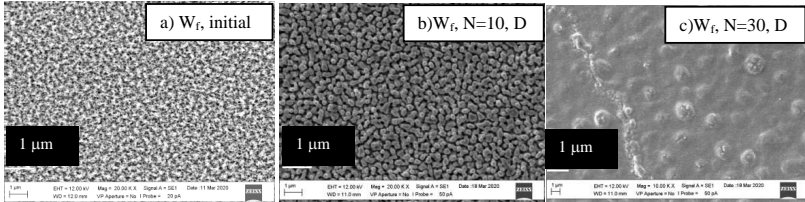


Fig. 3. SEM image of the surface of W_f before (a) and after D plasma gun exposure at $T < T_m$ with ten (b) and thirty (c) pulses. W_f means W with He-induced ‘fuzz’.

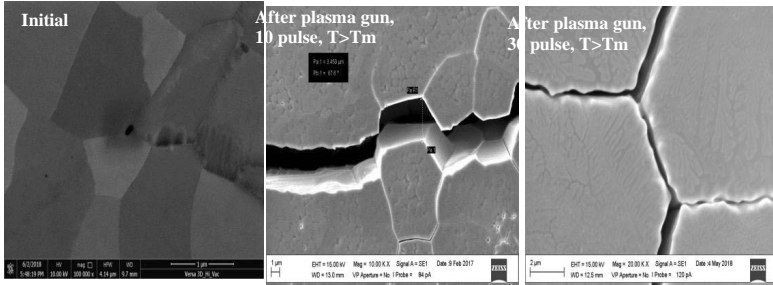


Fig. 4. SEM images of the surface of PCW before (a) and after D plasma gun exposure at ten (b) and thirty (c) pulses at $T > T_m$.

Fig. 4 shows some example of SEM images of the surface of PCW before and after D plasma gun exposure at ten and thirty pulses at temperature above the W melting temperature. Higher D retention was observed in this case compared to stationary plasma loads.

The combination of heat flux and D ions leads to various surface modifications, which are discussed in this paper. The correlation between the retention of D and He and the modification of the surface under different experimental conditions is discussed. The results obtained give possibility to assess the particle retention in divertor areas subjected to high thermal loads at different operation regimes and give recommendations for the development of tungsten-based materials with improved properties in relation to hydrogen embrittlement and helium swelling.

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА НА
МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ
INFLUENCE OF TREATMENT WITH ARGON CLUSTER IONS ON THE
SURFACE MORPHOLOGY OF ALUMINUM NITRIDE**

И.В. Николаев^{1,2}, Н.Г. Коробейщиков¹, П.В. Гейдт², В.И. Струнин^{3,4}
I.V. Nikolaev^{1,2}, N.G. Korobeishchikov¹, P.V. Geydt², V.I. Strunin^{3,4}

¹ Отдел прикладной физики, Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, Россия, e-mail: i.nikolaev@nsu.ru;

² Лаборатория функциональной диагностики низкоразмерных структур для нанoeлектроники, Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, Россия

³ Кафедра экспериментальной физики и радиофизики, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, пр. Мира, 55-А, г. Омск, Россия

⁴ Институт радиофизики и физической электроники ОИЦ СО РАН, 644024, пр. Карла Маркса, 15, г. Омск, Россия

In this paper, the surface modification of aluminium nitride thin films at various parameters of argon cluster ions. It demonstrated that the cluster ions with both high and low energies per atom have a high efficiency of surface smoothing. A comparison of the surface roughness parameters obtained by atomic force microscopy is presented.

Нитрид алюминия (AlN) обладает замечательными механическими, электрофизическими и термохимическими свойствами. С помощью магнетронного распыления выращивают плёнки нитрида алюминия с различным составом и микроструктурой, благодаря чему такие плёнки получили широкое распространение в качестве резонатора, пьезоэлемента, изолятора с высокой диэлектрической проницаемостью и микроэлектромеханической системы (МЭМС) [1–4]. Благодаря своим пьезо- и пирoeлектрическим свойствам нитрид алюминия используется в оптомеханических и электроакустических устройствах, фоновых кристаллах и нелинейной оптике [5–9].

Кластерные ионы могут использоваться для эффективной модификации поверхности различных материалов, благодаря коллективному взаимодействию сотен тысяч слабосвязанных атомов кластера с атомами мишени [10]. С помощью ионно-кластерной обработки можно стравливать и сглаживать поверхность до субнанометрового уровня шероховатости [11–14], при этом кластерные ионы повреждают приповерхностный слой глубиной всего единицы нанометров [13].

В данной работе образцы поликристаллической тонкой плёнки AlN обрабатывались несепарированным ионно-кластерным пучком аргона на экспериментальном стенде КЛИУС, краткое описание которого представлено в [15].

Первоначально плёнки нитрида алюминия толщиной 1 мкм были нанесены на подложку из ситалла с помощью метода магнетронного распыления мишени из алюминия чистотой 99,99% в азотно-аргоновой среде при постоянной мощности магнетрона – 600 Вт. Температура подложки поддерживалась на уровне 350°C.

Ранее нами было показано, что кластерные ионы с высокой энергией атома в кластере $E/N = 105$ эВ/атом (где кинетическая энергия и средний размер кластерных ионов равны 22 кэВ и 210 атомов/кластер, соответственно) интенсивно распыляют материал и, при таких энергиях, приблизительно 1 атом кластера выбивает 1 атом мишени. При нескольких эВ/атом в кластере основная часть начальной кинетической энергии E уносится рассеянными атомами кластеров и распыление уменьшается почти на три порядка, т.е. в среднем только 1000 атомов кластеров выбивает 1 атом с поверхности мишени [16]. Исходя из этого, для обработки тонких плёнок AlN были выбраны два режима: высокоэнергетический режим 1 ($E/N = 105$ эВ/атом) и низкоэнергетический режим 2 ($E/N = 10$ эВ/атом). Плёнки нитрида алюминия обрабатывались при нормальном падении кластерных ионов к поверхности мишени. Плотность тока кластерных ионов на мишени составляла 0,35 и 0,5 мкА/см² для режимов обработки 1 и 2, соответственно.

С помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima HD (NT-MDT) проводился анализ морфологии поверхности AlN. Размер области сканирования составлял 2×2 мкм² с пространственным разрешением 1024×1024 пикселей. На рисунке 1 показаны АСМ-изображения исходной поверхности поликристаллической плёнки AlN и поверхностей после обработки кластерными ионами в разных режимах.

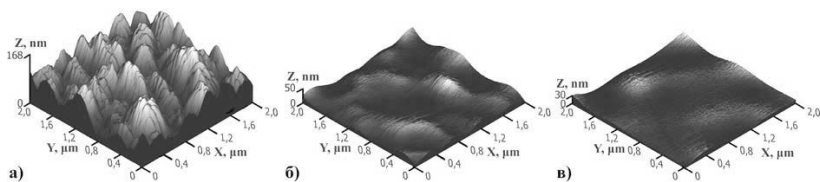


Рис. 1. АСМ-изображения 2×2 мкм² поверхности тонкой поликристаллической плёнки AlN: а) исходная поверхность, б) после высокоэнергетического режима обработки, в) после низкоэнергетического режима обработки.

На исходной поверхности AlN наблюдается столбчатая микроструктура (Рис. 1а). При магнетронном распылении на мелких равноосных зернах, расположенных на поверхности, растут монокристаллиты и с увеличением толщины плёнки приобретают столбчатую микроструктуру с осью, перпендикулярной к поверхности мишени [17, 18]. Латеральный размер столбчатых микрокристаллитов находится в диапазоне 250–550

нм. В режиме обработки тонкой плёнки поликристаллической AlN высокоэнергетичными кластерными ионами максимальный перепад высот поверхности R_t уменьшился со 168 нм до 50 нм, а среднеквадратичная шероховатость R_q уменьшилась более чем в 3,5 раза – с 28,7 нм до 8 нм (Рис. 1б). В результате обработки с низкой энергией на атом $E/N = 10$ эВ/атом ($E=10$ кэВ и $N=1000$ атомов/кластер) максимальный перепад высот поверхности R_t уменьшился до 30 нм, а среднеквадратичная шероховатость R_q уменьшается до 4,5 нм, что в 6,4 раза меньше от исходного значения (Рис. 1в).

Сравнивая режимы обработки, следует отметить, что глубина распыления составляла около 100 и 30 нм после первого и второго режимов, соответственно. В то же время, после второго режима среднеквадратичная шероховатость в 1,8 раза меньше по сравнению с первым режимом. Можно сделать вывод, что распыление и травление поверхности кластерными ионами не являются основными факторами сглаживания обрабатываемой поверхности. Можно предположить, что кластеры с малой энергией атомов тратят основную долю энергии на интенсивное латеральное смещение атомов в приповерхностном слое мишени. Таким образом, низкоэнергетический режим обработки обеспечивает более эффективное сглаживание поверхности AlN при малой глубине травления мишени.

1. G. Piazza, V. Felmetsger, P. Murali, R.H. Olsson, R. Ruby, MRS Bull., 37 (2012) 1051.
2. Y. Hou, M. Zhang, G. Han, C. Si, Y. Zhao, J. Ning, J. Semicond., 37 (2016) 101001.
3. H. Oikawa, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, I. Harayama, K. Nagashima, D. Sekiba, Y. Ashizawa, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, Thin Solid Films, 574 (2015) 110.
4. H. Harris, N. Biswas, H. Temkin, S. Gangopadhyay, M. Strathman, J. Appl. Phys., 90 (2001) 5825.
5. V. Cimalla, J. Pezoldt, O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 6386.
6. C.-M. Lin, Y.-Y. Chen, V.V. Felmetsger, W.-C. Lien, T. Riekkinen, D.G. Senesky, A.P. Pisano, J. Micromech. Microeng., 23 (2013) 025019.
7. C. Xiong, W.H.P. Pernice, X. Sun, C. Schuck, K.Y. Fong, H.X. Tang, New J. Phys. 14 (2012) 95014.
8. F.Di Pietrantonio, M. Benetti, D. Cannata, R. Beccherelli, E. Verona, IEEE Trans.Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 57 (2010) 1175.
9. A. Khelif, M. Wilm, V. Laude, S. Ballandras, B. Djafari-Rouhani, Phys. Rev. E, 69 (2004) 067601.
10. I.Yamada, Materials Processing by Cluster Ion Beams: History, Technology and Applications, London: CRC Press, 2016.
11. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, Mat. Sci. Eng. R, 36 (2001), 231.
12. A.T. Wu, D.R. Swenson, Z. Insepov, Phys. Rev. Spec. Top., 13, (2010) 093504.
13. 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.
14. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, Tech. Phys. Lett., 45 (2019) 274.
15. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 438 (2019) 1.
16. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, V.V. Atuchin, Appl. Phys. A, 124 (2018) 833.
17. B.-H. Hwang, C.-S. Chen, H.-Y. Lu, T.-C. Hsu, Mat. Sci. Eng. A, 325 (2002) 380.
18. C. Duquenne, M-P. Besland, P.Y. Tessier, E. Gautron, Y. Scudeller, D. Averty, J. Phys. D: Appl. Phys., 45 (2011) 015301.

**ОСОБЕННОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ ПОВЕРХНОСТИ
ГИГРОСКОПИЧНЫХ БОРАТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
PECULIARITIES OF CLUSTER ION SPUTTERING OF HYGROSCOPIC
BORATE SINGLE CRYSTAL SURFACES**

Н.Г. Коробейщиков¹, И.В. Николаев¹, В.В. Яковлев²
N.G. Korobeishchikov¹, I.V. Nikolaev¹, V.V. Yakovlev²

¹ *Отдел прикладной физики, Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия, e-mail: korobei@ci.nsu.ru;*

² *Институт вычислительных технологий СО РАН, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 6, Новосибирск, Россия*

It was found that the bombardment of the hygroscopic surface of borate single crystals by cluster ions leads to the formation of anomalous craters up to hundreds of nm in diameter. It was suggested that the mechanism of crater formation is associated with the presence of adsorbed water molecules in the near-surface layer and is similar to the well-known blistering mechanism.

Газовые кластерные ионные пучки (gas cluster ion beam, GCIB) обладают сочетанием уникальных свойств для обработки поверхности различных материалов: сглаживания, травления и модификации поверхностей из различных материалов с низким уровнем повреждений подповерхностной структуры [1, 2]. Благодаря возможности независимо регулировать размеры кластеров и ускоряющий потенциал, можно сформировать интенсивный поток вещества с очень низкой кинетической энергией на атом в кластере (единицы электрон-вольт), сравнимой с энергией связи атомов-мишеней. Для оптических материалов обработка газовых кластерных ионов потенциально позволяет получить идеальную оптическую поверхность, то есть атомарно-гладкую с минимальным подповерхностным поврежденным слоем (subsurface damage, SSD) [3-5].

В данной работе приведены результаты исследования распыления поверхности нелинейных монокристаллов трибората лития (LiB₃O₅, LBO) и бета-бората бария (BaB₂O₄, BBO). Данные кристаллы обладают превосходными оптическими характеристиками (широкий диапазон прозрачности, высокий порог лазерного повреждения (laser induce damage threshold, LIDT) и др.) и широко используются для частотного преобразования мощного лазерного излучения [6, 7]. Использовались образцы монокристаллов, исходная поверхность которых была предварительно механически отполирована алмазной суспензией на водной основе с размерами абразива менее 1 мкм. В результате среднеквадратичная шероховатость исходной поверхности $R_q < 0.4$ нм. Обработка монокристаллов кластерами аргона проводилась на

экспериментальном стенде КЛИУС, описанном в [8]. Для формирования кластеров использовался газообразный аргон высокой чистоты ($Ar > 99.999\%$). Для обеспечения высокой эффективности обработки, использовался несепарированный по размерам (массам) кластеров ионно-кластерный пучок. В данных условиях эксперимента средний заряд пучка кластерных ионов составляло около +1 [9]. Для анализа морфологии поверхности образцов использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) ИНТЕГРА Прима HD NT-MDT. Измерения проводились в полуконтактном режиме с пространственным разрешением 1024×024 пикселей при различных размерах области сканирования: от ≈ 2 до 10×100 мкм². Коэффициенты распыления и скорости травления измерялись путем измерения глубины травления – ступеньки, формируемой маскированием части поверхности образца.

Обработка образцов проводилась в двух режимах, параметры которых приведены в Таблице 1. В обоих режимах доза кластерных ионов и плотность ионного тока были примерно одинаковыми: $F = 7,5 \times 10^{14}$ кластерных ионов/см² и $j = 0,1$ мкА/см², соответственно. Как и ожидалось, коэффициент распыления на атом в кластере Y/N в высокоэнергетическом режиме 1 почти на два порядка больше, чем в режиме 2. В первом режиме было обеспечено эффективное распыление поверхности и достигнута значительная глубина травления. В то время как глубина травления была минимальной в низкоэнергетическом режиме 2.

Таблица 1. Основные параметры режимов обработки.

Номер режима	Средний размер кластеров N , атом/кластер	Кинетическая энергия E , кэВ	Энергия на атом в кластере E/N , эВ/атом	Глубина травления, нм	коэффициент распыления Y/N , атом/атом в кластере
1	210	22	105	38	2.7
2	1000	10	10	2	0.03

На рис.1 представлены типичные АСМ-изображения исходной поверхности монокристалла ВВО и после обработки кластерными ионами в режиме 1. Исходная поверхность имеет характерный вид после механической полировки: наблюдается множество случайно расположенных мелких борозд максимальной глубины единицы нанометров. После обработки кластерами на всех образцах кристаллов LBO и ВВО было обнаружено значительное количество аномальных гигантских кратеров

диаметром от десятков до сотен нанометров, что более чем на порядок превосходит диаметр обычных ударных кратеров от кластеров [1, 2]. В то же время, глубина кратеров составляет единицы нанометров. Кроме этого, аномальные кратеры обнаружены при больших дозах облучения ($>10^{13}$ класт.ионов/см²), тогда как обычные ударные кратеры наблюдаются только при малых дозах.

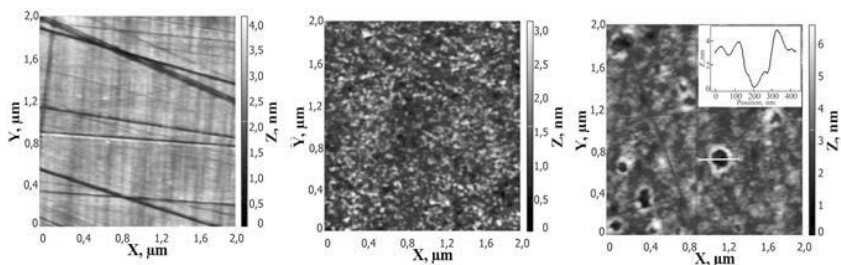


Рис. 1. АСМ изображения поверхности монокристаллов ВВО: а) – до обработки, б) и в) после обработки в режимах 1 и 2 при размере области сканирования 2×2 мкм.

Установлено, что формирование данных аномальных кратеров связано с наличием примеси воды в тонком приповерхностном слое материалов. Монокристаллы LBO и ВВО является гигроскопичными, активно поглощают воду при механической обработке поверхности [10]. Коллективное взаимодействие падающих кластеров приводит к высокому локальному энерговыделению [1, 2]. Это приводит к переходу абсорбированной воды в газообразное состояние и накоплению водяных паров в подповерхностных полостях (блистерах).

1. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki, T. Seki, *Curr. Opin. Solid St. Mater.* 19 (2015) 12.
2. Z. Insepov, *Cluster Ion-Solid Interactions: Theory, Simulation, and Experiment*, Chapman and Hall/CRC, 2019.
3. M. De Vido, M.J. Walsh, S. Kirkpatrick e.a., *Optic Mat. Express* 7 (2017) 3303.
4. S.Y. Siew, E.J.H. Cheung, H. Liang, A. Bettiol, N. Toyoda, B. Alshehri, E. Dogheche, A.J. Danner, *Optic Exp.* 26 (2018) 4421.
5. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, *Tech. Phys. Lett.* 45 (2019) 274.
6. D.N. Nikogosyan, *Nonlinear optical crystals: A complete survey*, Springer, NY, 2005.
7. T.T. Tran, H. Yu, J.M. Rondinelli, K.R. Poepfelmeier, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5238.
8. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, *Nucl. Instr. Meth. Phys. B.* 438 (2019) 1-5.
9. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, M.A. Roenko, *Diagnostics of argon cluster ion beam for materials treatment*, *J. Phys. Conf. Ser.* 1115 (2018) 032016.
10. Zh. Lin, L.F. Xu, R.K. Li, Zh. Wang, Ch. Chen, M.-H. Lee, E.G. Wang, D. Wang, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 233104.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ТОПОГРАФИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ,
ОБЛУЧАЕМОЙ ИОННЫМ ПУЧКОМ ГАЛЛИЯ**

**STUDY OF THE DEVELOPMENT OF TOPOGRAPHY ON SILICON SURFACE
IRRADIATED BY A GALLIUM ION BEAM**

В.И. Бачурин, Л.А. Мазалецкий, Д.Э. Пухов, М.А. Смирнова, А.Б. Чурилов, А.С. Рудый

V.I. Bachurin, L.A. Mazaletsky, D.E. Pukhov, M.A. Smirnova, A.B. Churilov, A.S. Rudy

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Ярославль, Россия, e-mail: vibachurin@mail.ru

The results of an electron microscopic study of the topography of a silicon surface irradiated with a gallium ion beam with an energy of 30 keV at incidence angles from 0° to 50° and an irradiation dose of $2 \cdot 10^{17}$ - $4 \cdot 10^{18}$ ion / cm². It was found that a structure in the form of ripples is formed on the surface in the vicinity of the angle of incidence 30°. The features of the development of topography can be explained by the angular dependences of the sputtering of silicon by gallium ions

Фокусированные ионные пучки (ФИП) галлия, применявшиеся ранее при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии, в последнее время широко используются для формирования различных структур нанометрового масштаба на поверхности твердых тел [1]. Преимуществами метода ФИП по сравнению с другими методами формирования структур являются высокая скорость формирования топологического рисунка, возможность обработки различных материалов; локальность и избирательность процесса травления. Однако, несмотря на перечисленные достоинства, формирование наноразмерных структур методом ФИП сопряжено с рядом проблем, в том числе со слабой изученностью процессов распыления ФИП галлия. К настоящему времени имеется незначительное количество работ, посвященных исследованию распыления материалов ФИП галлия. В данной работе приведены результаты экспериментального изучения процессов формирования топографии на

поверхности кремния при ее бомбардировке пучком ионов галлия при различных дозах облучения и углах падения ионов.

Эксперименты по распылению Si (100) пучком ионов Ga⁺ с энергией 30 кэВ проводились на установке Quanta 200i. Доза облучения изменялась от 10¹⁷ до 5·10¹⁸ ион/см², углы падения составляли от 0° до 60°. Использовались пучки диаметром 80 нм, 300 нм и 4 мкм. В первых двух случаях пучок разворачивался в растр 200 мкм², перекрытие пучка при сканировании составляло 50%. При использовании расфокусированного пучка размер растров - 200×200 мкм², перекрытие – 95%. Время остановки пучка в точке составляло 0.1 мкс. Использовалась стратегия сканирования “серпантин”. Анализ топографии поверхности осуществлялся методом сканирующей электронной микроскопии на установках Quanta 200i (in-situ) и Supra 40 (ex-situ). Энергия электронного пучка составляла 10 или 20 кэВ, угол падения – 0° и 70°. Необходимость использования обоих способов исследования топографии вызвана результатами, представленными в работе [2], в которой показано, что при извлечении на атмосферу образцов Si, содержащих в приповерхностном слое атомы Ag, которые не образуют с Si химических соединений, в процессе окисления Si происходит вытеснение атомов Ag на поверхность.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, изображения топографии поверхности, полученные in-situ и ex-situ при одинаковых условиях анализа идентичны, а различие состоит лишь в возможности получения более высокого контраста на микроскопе Supra 40. Во-вторых, при использовании ионных пучков Ga⁺ различной степени фокусировки и, как следствие, разного диаметра, образующийся рельеф поверхности оказывается одинаковым при одних и тех же дозах облучения и углах падения ионов. В настоящей работе представлены результаты исследований топографии поверхности Si, облученного расфокусированным ионным пучком, на установке Supra 40.

Установлено, что при распылении образца при углах падения от 0 до 20°, начиная с дозы облучения 2·10¹⁷ ион/см² на поверхности формируется зернистая структура с размером зерна ~35 нм. С дальнейшим ростом дозы облучения картина практически не изменяется. При угле падения 25° при дозах до 4·10¹⁷ ион/см² наблюдается увеличение размера зерен в направлении, перпендикулярном плоскости падения пучка (рис. 1 а). Вплоть до доз облучения 2·10¹⁸ ион/см² на поверхности формируется структура в виде сеток, в некоторых узлах которой можно обнаружить капли Ga размером до нескольких

десятков нм (рис. 1 б). При дозах облучения превышающих $2 \cdot 10^{18}$ ион/см² происходит сглаживание рельефа, но по-прежнему наблюдаются капли Ga.

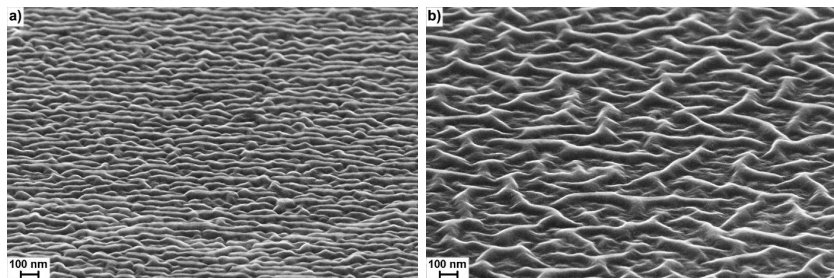


Рис. 1. Изображения поверхности Si, облученного при угле падения ионного пучка 25° с дозами: а) $4 \cdot 10^{17}$ и б) $6 \cdot 10^{17}$ ион/см²

В диапазоне углов падения $30 \pm 2^\circ$ на поверхности происходит устойчивое формирование периодического волнообразного рельефа (ВР), перпендикулярного плоскости падения первичного пучка. Образование ВР начинается с дозы $(4 - 6) \times 10^{17}$ ион/см². На рис. 2 представлены изображения (с различным увеличением) поверхности Si, облученной под углом падения ионного пучка 30° с дозой 10^{18} ион/см². Длина волны ВР составляет 400 ± 50 нм.

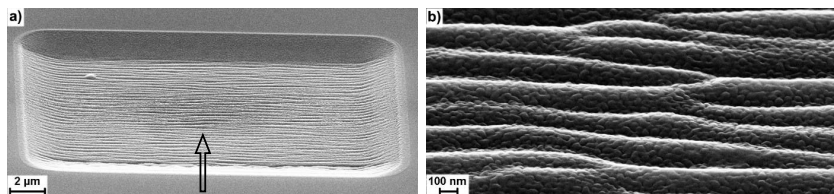


Рис. 2. Изображение ВР на поверхности Si. Угол падения 30°, доза облучения 10^{18} ион/см². Стрелка указывает направление ионного пучка.

На рис. 3 а) показано изображение поверхности Si, облученной под углом 35°. Видно, что на значительной части площади растра распыления направление волн не перпендикулярно плоскости падения пучка. При углах падения ионного пучка больших 40° развитие топографии в исследованном диапазоне доз облучения в виде ВР можно наблюдать только в пограничных областях растров распыления (рис. 3 б).

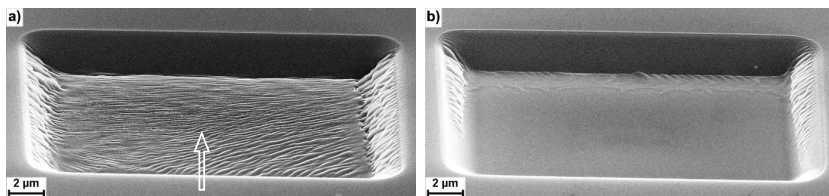


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности Si, облученные под углами 35° (а) и 40° (б) с дозой $2 \cdot 10^{18}$ ион/см². Стрелка указывает направление ионного пучка.

Особенности формирования топографии на поверхности Si, бомбардируемой ионным пучком Ga⁺, могут быть объяснены угловыми зависимостями состава поверхностного слоя. В работе [3] показано, что при изменении угла падения ионов от 0 до 20° интегральная концентрация Ga в приповерхностном слое (около 30%) практически не изменяется. При этом на поверхности она составляет ~ 60%. При больших углах падения наблюдается довольно резкое уменьшение содержания Ga в приповерхностном слое. Отличительной особенностью имплантированного Ga является то, что атомы Ga не образуют химических соединений с Si, а существуют в виде растворенных в слое преципитатов размером в несколько нм, расположенных на глубине 10 – 20 нм при нормальном падении ионного пучка [2]. Коэффициент распыления Ga почти в два раза больше, чем Si. Это может приводить к образованию неоднородностей на распыляемой поверхности и формированию различных топографических структур при различных углах падения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Ярославского Филиала Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН Министерства науки и образования РФ № 0066-2019-0003 на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро- и наноструктур»

1. L. Bruchhaus, P. Mazarov, L. Bischoff et al., Phys. Rev. A. 4 (2017) 011302.
2. M. Rommel, G. Spoldi, V. Yanev et.al. J. Vac. Sci. Technol. B 28 (2010) 595
3. V.I. Bachurin, I.V. Zhuravlev, D.E. Pukhov et. al., J. Surf. Invest. 8 (2020) 34

РАСПЫЛЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО СЛОЯ В ГРАФИТЕ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

SPUTTERING AND POROUS LAYER FORMATION IN GRAPHITE UNDER HIGH TEMPERATURE ION IRRADIATION

Пунтаков Н.А.¹, Беграмбеков Л.Б.¹, Долганов Г.Д.² Грунин А.В.¹
Puntakov N.A.¹, Begrambekov L.B.¹, Dolganov G.D.², Grunin A.V.¹

¹ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

The paper investigates the features of sputtering, formation and development of a near-surface porous layer in fine-grained isotropic graphite depending on the irradiation current density, irradiation fluence, temperature and thickness of the irradiating sample. The samples were irradiated with accelerated ions of deuterium, hydrogen, and helium plasma. The influence of the growth of the porous layer on the rate of sputtering of the surface is discussed.

Эксперименты, выполненные в термоядерных установках и плазменных пушках [1] и ионно-лучевых установках [2], выявили значительное увеличение скорости распыления графита при высокотемпературном облучении ионами изотопов водорода и гелия. В наших предыдущих работах было показано, что высокотемпературное интенсивное ($\geq 10^{18}$ ион/см²с) облучение ионами дейтерия с энергиями 14 кэВ/ион приводит к развитию приповерхностного пористого слоя. В работе исследуются особенности распыления и модификации структуры графита в зависимости от параметров интенсивного, высокотемпературного распыления ионами дейтерия, водорода и гелия.

Эксперименты проводились в установках СОПТМАТ и ДЕКОР [3,4], позволяющими облучать поверхности твёрдых тел ускоренными ионами плазмы. Условия облучения варьировались в следующих пределах: энергия ионов – 14 кэВ/ион, плотности тока ионов: $1,4 \times 10^{16}$ – $1,4 \times 10^{18}$ ион/см²с, дозы облучения: $4,2 \times 10^{20}$ – $8,9 \times 10^{21}$ ион/см²: температуры образцов: 750, 1750 и 2050°С. Образцы изготавливались из изотропного мелкозернистого графита (плотность $1,82 \pm 0,02$ г/см³) [5]. Ионный пучок, вытягиваемый из плазмы, включал 86% D₂⁺, остальное – ионы D⁺ и D₃⁺. В расчётах принималось, что ионный пучок полностью состоит из ионов D₂⁺. То же при работе с водородной плазмой.

Разница между уровнем дна кратера, образуемого на облучаемом участке поверхности, и необлучённой областью образца до и после облучения (далее L_{surf}) измерялась контактным профилометром. Измерялась масса распыляемого материала и вычислялась толщина распылённого слоя (далее L_{mass}) при том предположении, что плотность удалённого слоя была той же, что и плотность графита исследуемого образца. Мы при рассмотрении особенностей изменения толщины пористого слоя использовались

величина $L_{surf.} - L_{mass}$, так как между ними предполагалось определённое соответствие. Истинная толщина пористого слоя рассматривается ниже.

Сравнение величин далее L_{mass} и L_{surf} выявило развитие пористости поверхности и приповерхностной области (рис. 1), при всех параметрах облучения при температурах от 750 до 2050°C. Глубина распыляемого участка образца относительно необлучавшейся

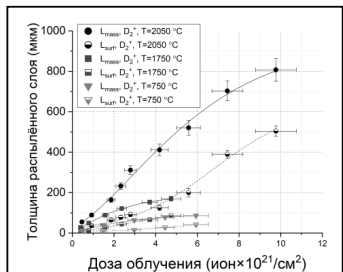


Рис. 1. Зависимость L_{mass} и L_{surf} от дозы облучения образцов ионами дейтерия при разных температурах ($E = 14$ кэВ/ион, $j = 1.4 \times 10^{18}$ ион/см²с).

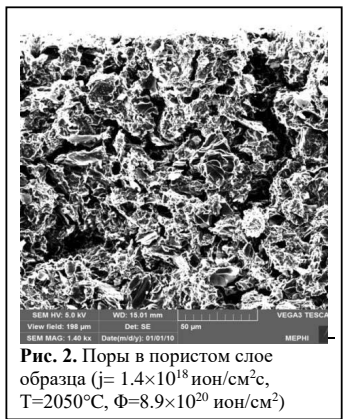


Рис. 2. Поры в пористом слое образца ($j = 1.4 \times 10^{18}$ ион/см²с, $T = 2050^\circ\text{C}$, $\Phi = 8.9 \times 10^{20}$ ион/см²)

поверхности ($L_{surf.}$) во всём диапазоне доз ионов дейтерия оказывается меньше глубины кратера (L_{mass}), указывая на развитие пористого слоя, по-видимому, за счёт диффузии радиационных вакансий из зоны торможения ионов в глубину образца и обратного транспорта атомов углерода к поверхности. Поры в пористом слое длиной в 100 мкм и более, превышающие толщину зоны торможения на несколько порядков величины, показаны на рис. 2. Величины L_{surf} , L_{mass} и ($L_{surf} - L_{mass}$) и, соответственно, скорость распыления графита, а также скорость роста пористого слоя увеличиваются с активизацией подвижности вакансий с повышением температуры. На определённом этапе облучения разница между L_{mass} и $L_{surf.}$ (толщина пористого слоя) стабилизируется. Это происходит при выполнении условия $d(N_{rasp} + N_{por})/dt = dN_{L_{surf}}/dt$, где: N_{rasp} – количество распыляемых атомов поверхности, N_{por} – количество атомов пористого слоя, достигающих поверхность и распыляемых, $N_{L_{surf}}$ – количество атомов в слое $L_{surf.}$.

Результаты измерения дозовой зависимости величин L_{mass} и $L_{surf.}$ при различных плотностях токов ионов позволили составить предположения о характере влияния плотности облучающих ионных потоков на процессы в приповерхностных слоях графита. При сравнительно низкой (1.4×10^{16} ион/см²с) плотности тока ионов большая часть радиационных дефектов, образованных в зоне торможения, рекомбинирует. Сохраняется высокая энергия межатомных связей и сравнительно низкая скорость распыления. При интенсивном облучении рекомбинация Френкелевских пар межузельных атомов и радиационных вакансий уже не способна

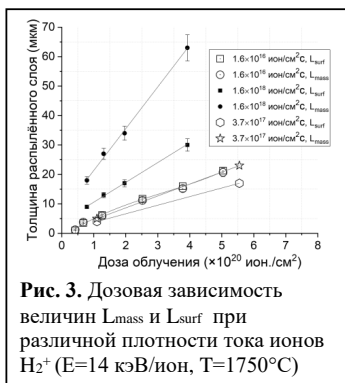


Рис. 3. Дозовая зависимость величин L_{mass} и L_{surf} при различной плотности тока ионов H_2^+ ($E=14$ кэВ/ион, $T=1750^\circ C$)

облучения с изменениями коэффициента распыления позволяют определить истинную глубину пористого слоя и влияние процессов в глубине образца на скорость распыления его поверхности. При дозе $2,66 \times 10^{20}$ ион/см² коэффициенты распыления образцов толщиной от 4,0 до 1,6 мм одинаковы (рис. 4). На обратной стороне после облучений не отмечается никаких изменений. Можно заключить, что толщины таких образцов не сказывались на

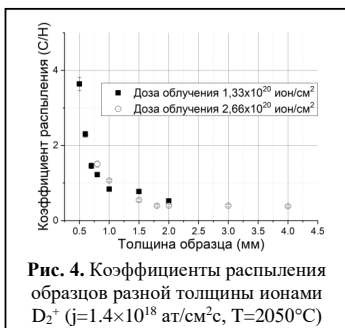


Рис. 4. Коэффициенты распыления образцов разной толщины ионами D_2^+ ($j=1.4 \times 10^{18}$ ат/см²с, $T=2050^\circ C$)

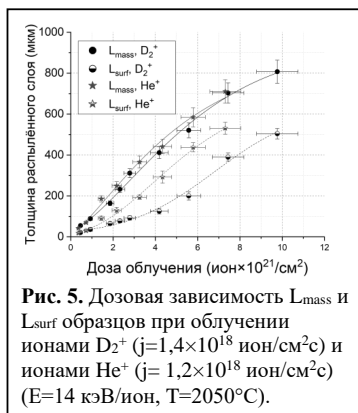
развитие пористого слоя при этой дозе облучения. Изменение структуры и рельефа обратной стороны образцов толщиной 1,5 мм и тоньше при дозе облучения $2,66 \times 10^{20}$ ион/см² было заметно невооружённым взглядом, показывая, что толщина пористого слоя при такой дозе облучения не меньше 1,5 мм. При той же дозе облучения, на обратной стороне образца толщиной 0,8 мм были видны многочисленные поры размерами до 50 мкм и сквозное отверстие диаметром около 300 мкм. После облучения дозой $1,33 \times 10^{20}$ ион/см² новообразования отмечались на обратной стороне образца толщиной 1 мм. Сквозное отверстие диаметром 100 мкм появилось на образце толщиной 0,7 мм и увеличивалось в размерах с уменьшением толщины образца. Несмотря на это, коэффициент распыления продолжал увеличиваться (рис. 4). Вероятно, это связано с тем, что, по мере уменьшения толщины образцов, уменьшался поток атомов из пористого слоя, тормозящий разрушение структуры поверхности, нарастала аморфизация поверхностных слоёв и уменьшалась энергия связи атомов углерода с поверхностью.

Рис. 5 позволяет сравнить закономерности распыления и модификации поверхностного слоя графита при одинаковых условиях облучения потоками ионов гелия и

компенсировать разрушающее воздействие ионного пучка на структуру кристаллических зёрен зоны торможения. Высокая концентрация и подвижность радиационных вакансий способствуют развитию поверхностной пористости и формированию пористого слоя в приповерхностной области. Растёт как концентрация слабосвязанных атомов, включая атомы пористого слоя, достигающие поверхность, так и скорость распыления.

Сопоставление характера модификации структуры обратной стороны образцов в процессе

дейтерия. Видно, что скорость распыления графита ионами гелия оказывается большей, чем ионами дейтерия (1,13 и 0,96 ат/ион). Облучение ионами гелия приводило к большей



поверхностной пористости. Это может объясняться примерно, в полтора раза большим, согласно расчётам, выполненным в TRIM, количеством вакансий, создаваемых в графите ионами гелия по сравнению с ионами молекул дейтерия. Большая поверхностная пористость, по-видимому, являются причиной меньшего увеличения коэффициента распыления графита при гелиевом облучении, чем при дейтериевом, относительно коэффициентов распыления потоками ионов умеренной интенсивности при комнатной температуре. При облучении ионами

дейтерия это увеличение примерно в 96 раз и только в 28 раз при облучении ионами гелия.

В обоих случаях распыление графита сопровождается развитием пористых слоёв, которые с увеличением дозы облучения проходят через те же этапы развития. При облучении ионами гелия в пористом слое находится меньше атомов углерода. степень его пористости выше, чем при облучении ионами водорода.

Заключение. Исследованы особенности эрозии и модификации графита при интенсивном высокотемпературном облучении потоками ионов водорода, гелия и дейтерия

Пористый слой – существенный фактор увеличения скорости распыления. Величина коэффициента распыления графита ионами гелия и дейтерия во всех исследованных режимах облучения ионами дейтерия и гелия в десятки раз превышает коэффициенты распыления при умеренных температурах и плотностях тока и сопровождается развитием пористости поверхности и приповерхностного пористого слоя.

Толщина пористого слоя увеличивалась с ростом температуры и плотности тока ионов и достигала, как минимум, 1,5 мм при плотности тока ионов дейтерия $1,4 \times 10^{18}$ ион/см²с и температуре графита 2050°C . Степень поверхностной пористости графита при облучении ионами гелия оказалась выше, чем при облучении ионами водорода. По-видимому, это является причиной меньшего увеличения коэффициента распыления графита при гелиевом облучении, чем при дейтериевом, относительно коэффициентов распыления потоками ионов умеренной интенсивности при комнатной температуре.

[1] Архипов Н.И. Сафронов В.М., Барсук В.А., Жилтухин А.М., Климов Н.С., Куркин С.М., Подковыров В.Л.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: термоядерный синтез 2009, 4, стр. 3-13.

[2] H. Zhang, F.W. Meyer, H.M. Meyer III, M.J. Lance. Vacuum, 2015, 82 (11), pp. 1285-1290

[3] Azizov E, Barsuk V, Begrambekov L, 2015 Journal of Nuclear Materials 463, 792

[4] Puntakov N.A. Begrambekov L.B, Grunin A.V, Dolganov G.D. J. of Physics: Conf. Ser. 2019, 1396 (1), 012035.

[5] SGL Carbon: Sigraphine R6510 Datasheet

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНО-ИОННОГО КЛАСТЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ КРЕМНИЯ TEMPERATURE DEPENDENCIES OF NEGATIVE ION SILICON CLUSTER SPUTTERING

Б.Г. Атабаев¹, Р. Джаббарганов¹, Ф.Р. Юзикаева¹, М.А. Пермухамедова¹, А.С.Халматов¹
B.G. Atabaev¹, R. Dzabbarganov¹, F.R. Yuzikaeva¹, M.A. Permukhamedova¹,
A.S.Khalmatov¹

* Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУ, Дурмон йули 33,
Ташкент, Узбекистан, e-mail: atabaev.bg@gmail.com

Using ultra high vacuum secondary ion mass-spectrometry temperature dependencies of negative ion cluster sputtering of Si (111) crystal under cesium ion bombardment. Temperature threshold of silicon dimer and trimer are measured and model of sputtering of dimer-adsorbed atom of superstructure 7x7-Si (111) are developed.

Столкновительное атомарное распыление кремния не зависит от температуры, однако в случае кластерного распыления образование дефектов на реконструированной поверхности кремния при высоких температурах влияет на число адсорбированных мономеров и слабосвязанных с решеткой димеров и тримеров. Поэтому нами методом сверхвысоковакуумной вторично-ионной масс-спектрометрии исследованы температурные зависимости отрицательно-ионного кластерного распыления поверхности монокристалла кремния Si (111) при бомбардировке ионами цезия с

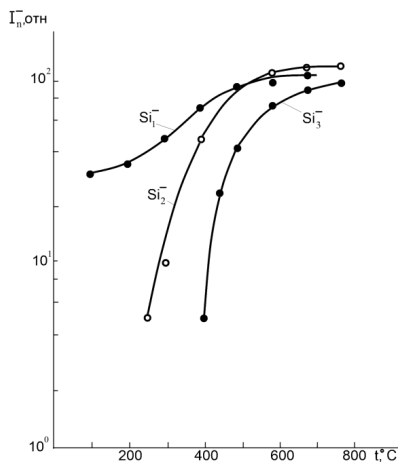


Рис.1 Температурные зависимости кластерного распыления Si(111)

энергией $E_p=3$ кэВ и плотностью тока $j=1$ мкА/см². Аналогично энергетическим порогам кластерного распыления кремния, нами впервые исследованы диапазоны температур и пороги термостимулированного распыления отрицательных ионов кластеров кремния- димеров и тримеров.

На рис.1 показано, что температурная зависимость атомарного отрицательно-ионного распыление кремния имеет экспоненциальный характер с различными энергиями активации в диапазоне температур 200-400С и 500-700С. Первый температурный порог увеличения выхода

отрицательных ионов кремния 200С связан с образованием димеров и адсорбированных атомов кремния сверхрешетки 7×7 -Si (111). Кроме того, увеличение выхода отрицательных ионов кремния связано с понижением работы выхода за счет диффузии имплантированных атомов цезия к поверхности. Однако второй температурный порог 500С связан с генерацией адсорбированных атомов и исключения эффекта понижения работы выхода на образование отрицательных ионов в связи с испарением атомов цезия при температуре 400С.

Аналогичные две экспоненциальные зависимости в диапазоне температур 200-500С и 500-800С наблюдаются для отрицательно-ионного распыления димеров кремния.

Второй температурный порог 500С связан только с образованием димер-адсорбированный атом сверхрешетки 7×7 -Si (111) [1]. Экспоненциальные температурные зависимости отрицательно-ионного распыления тримеров имеет диапазоны температур и пороги 400-600С и 600-800С. Образование тримеров связано с присоединением атомов к димерам на поверхности или рекомбинации распыленных мономера и димера над поверхностью монокристалла кремния.

Для кластерного распыления наблюдается температурный порог 600С уменьшения энергии активации и механизма термостимулированного распыления, связанного с перестройкой сверхрешетки 7×7 -Si (111).

Проведем сравнение интенсивностей вторичной ионной эмиссии и энергий активации термостимулированного отрицательно-ионного распыления атомов, димеров и тримеров в различных диапазонах температур.

В диапазоне температур до 200С вторично-ионная эмиссия состоит преимущественно из слабого температурно-стимулированного отрицательно-ионного распыления атомов кремния, причем кластерное распыление не наблюдается.

В диапазоне 200-400С вторично-ионная эмиссия состоит преимущественно из температурно-стимулированного отрицательно-ионного распыления атомов и димеров кремния, причем кластерное распыление по интенсивности сравнивается с атомарным.

В диапазоне 400-600С вторично-ионная эмиссия состоит преимущественно из равных по интенсивности температурно-стимулированного отрицательно-ионного распыления атомов и димеров кремния, и на порядок меньшей интенсивности тримеров кремния.

В диапазоне температур 600-800С вторично-ионная эмиссия состоит преимущественно из температурно-стимулированного отрицательно-ионного

распыления атомов и димеров кремния, распыление триммеров по интенсивности приближается к атомарному и димерному при 800С.

При повышении температуры поверхностные атомы решетки кремния переходят в адсорбированное состояние и диффундируют по поверхности и образуется димер-адсорбированный атом сверхрешетка 7×7 -Si(111).

В настоящее время имеются два основных механизма кластерного распыления- прямая эмиссия кластера как целого и рекомбинация распыленных атомов над поверхностью. Наши экспериментальные результаты температурной зависимости кластерного распыления показывают существенную роль адсорбированных диффундирующих атомов и поверхностных дефектов в образовании слабосвязанных с решеткой атомов и кластеров кремния.

Моделирование молекулярной динамики показало и подробно описало атомарный процесс образования небольших кластеров во время низкоэнергетической ВИМС поверхности кремния, сравнивая бомбардировку атомарными кислородом и кремнием [2]. Двумя основными механизмами распыления являются (1) формирование кластера из отдельных атомов всего на несколько ангстрем над дефектной поверхностью сразу после распыления и (2) распыление слабосвязанных фрагментов, лежащих на дефектной поверхности. На основании результатов для большинства наблюдаемых здесь случаев авторы заключили, что многие из более крупных кластеров (то есть Si_3 и выше), возникающие в результате описанных механизмов, фрагментируются во время эмиссии с поверхности с образованием более стабильных димеров Si меньшего размера. Коэффициент выхода распыления почти точно совпадает с отношением атомных масс. В обоих случаях атомарный кремний является доминирующим распыленным компонентом. Распыление кластеров увеличиваются в ходе бомбардировки из-за более выраженной шероховатости поверхности и накопленных подповерхностных дефектов.

Описание и пояснения, представленные в этой статье, могут дать экспериментаторам дополнительную информацию о процессах на атомном уровне каскадов столкновений кремния, последующем образовании дефектов и распылении кластеров. Эти идеи, в свою очередь, могут помочь в постановке, построении и проведении будущих экспериментов кремниевой ВИМС.

[1] S.J. Nimatov, I.A. Garafutdinova, B.G. Atabaev, D.S. Rumi, Surface Inv., 2001, 16, 775-779

[2] P.R. Barry, P. Philipp, T. Wirtz, J. Kieffer, J. of Mass Spectrometry, 2014, 49, 185-194.

APPLICATION OF LIBS, LA-QMS, LA-TOF-MS FOR FUSION RELEVANT MATERIALS ANALYSIS

N.E. Efimov¹, D.N. Sinelnikov¹, D.G. Bulgadaryan¹, Y.M. Gasparyan¹, E.D. Vovchenko¹,
E.D. Marenkov¹

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

One of the critical issues on the way to controlled nuclear fusion is related to plasma wall interaction. Such interaction leads to co-deposition of hydrogen isotopes together with eroded first wall materials. It is known that the deuterium-tritium (DT) mixture will be used in ITER and future fusion devices as a fuel. So as the accumulation of radioactive tritium in the machines is limited by the nuclear license, there is a need for some remote fuel retention monitoring system. In current devices, the total fuel amount is determined from the gas balance (difference between input and output flows) measurements and from a *post mortem* analysis of plasma-facing components. One of the most promising techniques which can be applied *in situ* in tokamaks is based on laser irradiation of the surface of interest followed by mass- or optical spectroscopy. Such a technique was already applied in TEXTOR tokamak to the hydrogenic carbon layers [1], and it is included in the task list of ITER with a high priority [2].

The efficiency and sensitivity of laser-based diagnostics to the deuterium retention determination in vacuum conditions is under investigation in the “Large Mass-Monochromator “MEPhI” (LMM) facility. Historically being the ion beam device [3,4] it was equipped with an Nd:YAG laser (Wavelength: 1064 nm, Pulse length: 10 ns, Energy: up to 100 mJ), optical spectrometer Avantes AvaSpec-2048 with a vacuum optical feedthrough, and recently with a time-of-flight spectrometer (fig. 1). The laser beam was focused on the target by the lens system, so the minimal diameter of the beam spot was about 300 microns (fig 2.). The laser energy reaching the target was varied in the range of 0.1 - 40 mJ by rotating a polarization cube calibrated with a pyroelectric sensor.

There is an opportunity for simultaneous analysis of the laser plasma plume by the laser assisted quadrupole mass-spectrometry (LA-QMS), optical spectroscopy (it is possible to measure either time-integrated overview spectrum in the range 200-1100 nm or a time-resolved separate lines with a monochromator and a photoelectron multiplier) and laser assisted time-of-flight mass-spectrometry (LA-ToF-MS). Several types of samples were used in a preliminary experiment. Lithium was used for calibration of an optical system for conventional laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) since laser irradiation of this material provides very

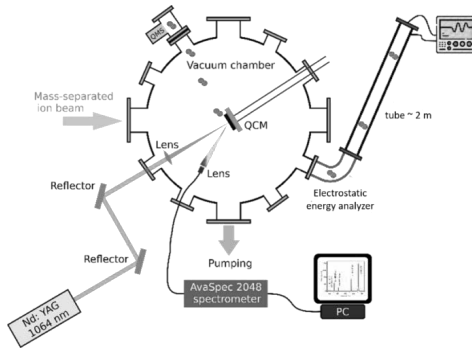


Figure 1. The scheme of the “Large Mass-Monochromator “MEPH” facility.

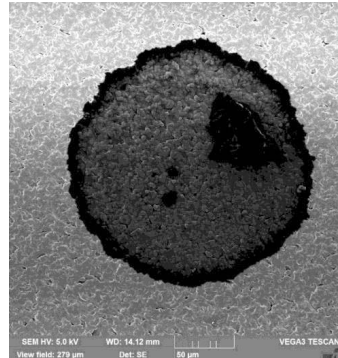


Figure 2. SEM image of a typical crater on W after the laser pulse.

intensive emission lines [5]. Optical spectra obtained with the Avantes AvaSpec-2048 under atmospheric pressure and in vacuum are shown in figure 3. It is quite common that line’s intensity in vacuum is significantly lower (due to plasma expansion), so usually, LIBS is utilized in argon atmosphere. It is also noticeable, that Li II lines appear only in vacuum. Relative intensities of several Li I lines may provide information on the electron temperature. In case of ultimate laser beam energy density (42 mJ/cm² on the target) estimations based on the Ornstein method show the temperature of several eV order (in LTE approach). Figure 4 shows the dependence of several Li lines intensities on the energy of the incident laser beam.

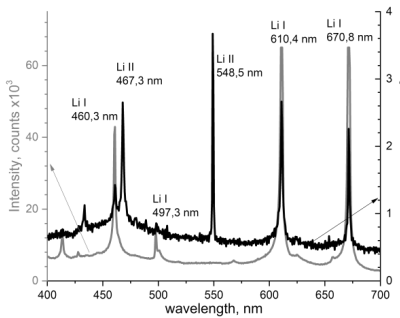


Figure 3. Spectra of laser induced plasma from the Li target in atmospheric conditions (red colour, intensity axis is on the left) and in vacuum (black colour, the axis is on the right).

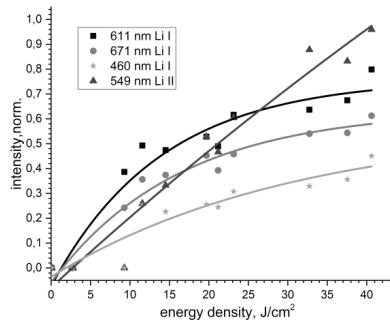


Figure 4. Dependences of line’s intensity on the laser pulse energy for Li sample in vacuum.

The decrease in the intensity of the lines of excited lithium atoms depends nonlinearly on the power. At the same time, the decrease in the ionized lithium intensity is steeper and the corresponding lines are disappearing little bit earlier, than Li I. Overall, it is seen, that the signal-to-noise ratio is less than 10, which can be partially caused by the Bremsstrahlung and the recombination radiation, whose effect can be reduced by triggering the spectrometer with a slight delay relatively to the laser shot.

Similar study was provided in the LA-QMS configuration with a significantly reduced chamber pumping out (from ~700 to 10 l/s) for a better sensitivity. Co-deposited W-D and Ti-D films (described in [6]) with a known amount of D were used in these experiments. The dependence of the deuterium desorption on the laser pulse energy is shown on figure 5. The highest intensity is observed for Ti sample, which can be explained by chemical interaction with hydrogen and, therefore, its much higher concentration (up to 1:1) [6]. In this way, while for conventional LIBS the highest sensitivity can be observed with Li samples, in case of LA-QMS it can be achieved with a hydrogenated Ti. It is noticeable, that in case of LA-QMS the highest signal-to-noise ratio is one order higher, so the useful signal is observed at lower pulse power. However, the sensitivity of QMS is inversely proportional to the chamber volume, so in tokamaks its might be insufficient due to gorgeous sizes.

Another opportunity of laser plasma plume mass analysis is related to the time-of-flight technique, which is more widespread compared to LA-QMS and even commercialized. As a rule, ToF spectrometer is connected in series with some particle energy/pulse separator, because the energy spectra of ions, emitted from the laser plume are rather broad. In case of LMM it can be done in two ways: by using the long ion guide of the magnetic separator (~2.7 m from a target to a detector) or by combining the electrostatic energy analyzer and the vacuum tube with a detector. Thus, a LA-ToF mass spectrum of ions from the laser plasma plume on W fuzz (produced in NAGDIS-II in helium plasma [7]) is shown on figure 6. In this case the magnetic separator was used to cut off the influence of the velocity distribution on the identification of peaks. The helium and the tungsten peaks are of interest in this case. The presence of C, O and Ca is to be analyzed. It is noticeable that we can see W^{++} , but no W^+ is observed. This is one of the disadvantages of the technique: we can see particles with similar pulse/charge ratio for a certain value of magnetic field.

Thus, several laser-based techniques, which might be promising for hydrogen retention control in nuclear fusion facilities, were implemented and calibrated in the LMM. Whereas LA-ToF-MS might provide a better sensitivity and higher mass resolution to hydrogen isotopes,

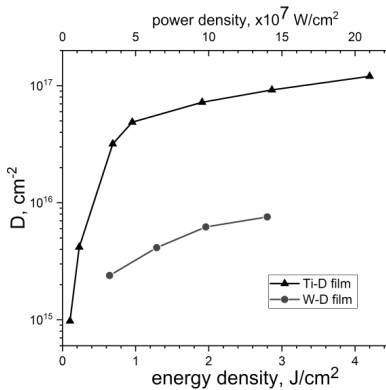


Figure 5. Dependencies of deuterium desorption according to the QMS signal on the laser pulse energy density for Ti-D and W-D films.

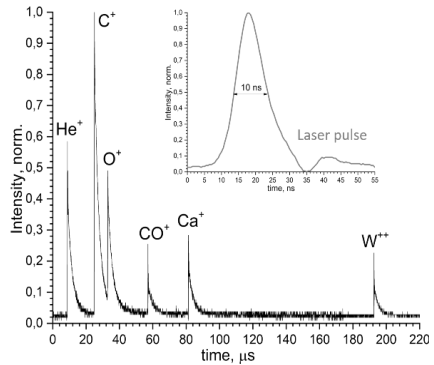


Figure 6. ToF spectrum of pulse separated ions from the laser plume on the tungsten fuzz sample.

the flexibility of the LIBS method allows an easier integration into a diagnostic equipment. In current work the comparison of the above techniques would be presented with the identical fusion relevant materials.

- [1] Zlobinski, M., Philipps, V., Schweer, B., Huber, A., Stoschus, H., Brezinsek, S., & Samm, U. (2011). In situ measurements of fuel retention by laser induced desorption spectroscopy in TEXTOR. *Physica Scripta T*, T145. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2011/T145/014027>
- [2] Reichle, R., Andrew, P., Anthoine, D., Barnsley, R., Bertalot, L., & Temmerman, G. De. (n.d.). *EX / P3-14 Redefinition of the ITER Requirements and Diagnostics for Erosion , Deposition , Dust and Tritium measurements accounting for the change to tungsten divertor EX / P3-14*. 1–8.
- [3] Bulgadaryan, D., Kolodko, D., Kurnaev, V., & Sinelnikov, D. (2016). Facility and the method for MEIS analysis of layers redeposited in plasma devices. *Journal of Physics: Conference Series*, 748(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/748/1/012016>
- [4] Bulgadaryan, D., Sinelnikov, D., Kurnaev, V., Efimov, N., Borisyuk, P., & Lebedinskii, Y. (2019). Application of keV-energy proton scattering for thin film analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 438(August 2018), 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.10.043>
- [5] Vovchenko, E. D., Krat, S. A., Gasparyan, Y. M., Melekhov, A. P., Prishvitsyn, A., & Kurnaev, V. A. (2018). Laser-based Diagnostics for Use in Ex-situ Lithium Co-deposit Analysis. *KnE Engineering*, 3(6), 228. <https://doi.org/10.18502/keg.v3i6.2998>
- [6] Krat, S., Gasparyan, Y., Vasina, Y., Davletiyarova, A., & Pisarev, A. (2018). Tungsten-deuterium co-deposition: Experiment and analytical description. *Vacuum*, 149, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.004>
- [7] Kajita, Shin, Wataru Sakaguchi, Noriyasu Ohno, Naoaki Yoshida, and Tsubasa Saeki. 2009. "Formation Process of Tungsten Nanostructure by the Exposure to Helium Plasma under Fusion Relevant Plasma Conditions." *Nuclear Fusion* 49(9):095005. doi: 10.1088/0029-5515/49/9/095005

**ANGLE OF INCIDENCE DEPENDENCE OF THE SPUTTERING YIELD
AT ION BOMBARDMENT OF SOLIDS**

L. Forlano¹ and A. I. Tolmachev²

¹University of Calabria, Cosenza, Italy

²Russian New University, Moscow, Russia

During last decades, a large amount of experimental data on sputtering by energetic particle bombardment was accumulated [1, 2]. Most experiments deal with measurements of the energy dependence of sputtering yield for different ion-target combinations. The sputtering yield Y depends also on the angle of incidence θ_0 of bombarding ions. The function $Y(\theta_0)$ is called the angle of incidence dependence of sputtering yield. In the case of heavy ions, sputtering yield increases from its value at normal incidence $Y(0^\circ)$ to the maximum value, and then it decreases to the value $Y(90^\circ)$ at grazing incidence. The program SRIM gives finite values of $Y(90^\circ)$, but in ref. [3] the author obtained zero values of $Y(90^\circ)$ after simulation of silicon and germanium sputtering by ions of noble gases. In the present work, we considered the problem by the method of computer simulation and theoretically.

Computer simulation is performed by the program PAOLA [4]. Before each elastic collision, the code generates three random numbers R_1, R_2, R_3 in the range between 0 and 1. These numbers define the particle path length between two collisions, $\lambda = \lambda_0 \log(1/R_1)$, the polar scattering angle ω in the center-of-mass system,

$$\cos \omega = \frac{2(1 + \varepsilon) R_2 - 1}{1 + 2R_2\varepsilon}, \quad (1)$$

and the azimuthal scattering angle $\psi = 2\pi R_3$, where λ_0 represents the mean free path length and ε is the reduced energy. The scattering angles of impinging particle Ω_1 and recoil atom Ω_2 in the laboratory system obey the relations

$$\cos \Omega_1 = \frac{A + \cos \omega}{\sqrt{1 + 2A \cos \omega + A^2}}, \quad A = \frac{M_1}{M_2}, \quad (2)$$

$$\cos \Omega_2 = \sqrt{\frac{1 - \cos \omega}{2}}, \quad (3)$$

where M_1 and M_2 represent masses of ion and target atom respectively. If E is the projectile energy before collision, then the projectile and the recoil atom energies after collision are

$$E_1 = E (1 - \gamma \cos^2 \Omega_2), \quad (4)$$

$$E_2 = \gamma E \cos^2 \Omega_2, \quad (5)$$

with $\gamma = 4A/(1+A)^2$. It should be noted that equations (1)-(5) have universal character and they can be applied both for light ions ($A \leq 1$) and for heavy ions ($A \geq 1$).

In the program PAOLA every recoil atom is characterized by two natural numbers: the number of cascade generation and the ordinal number within given generation. Registration of the cascade statistics includes several stages. (a) The bombarding ion enters the target and sets to motion primary knock-on atoms (PKA) which represent the cascade of first generation. The code memorizes coordinates and velocities of all PKA. During its motion, the ion either comes to rest, or leaves the target and is treated as a reflected ion. (b) We consider motion of each PKA and its collisions with target atoms. These collisions set in motion secondary knock-on atoms (SKA) which represent the cascade of second generation. The code memorizes coordinates and velocities of all SKA. (c) In a similar way, we consider the cascades of the third, fourth and other generations. The cascade vanishes when the particle leaves the target or when its energy reduces to the cut-off energy.

Theoretical part of the work is based on the system of two equations of transfer (for scattered ions and cascade atoms) for the Mellin transforms of the distribution functions. We solved the system of equations by the method of discrete streams, dividing the interval of variation of directional cosine in the collision integral into N equal parts, and considered the unknown values of distribution functions in $N + 1$ discrete points [5]. To calculate the unknown values, we expanded solution in a series of decreasing exponential functions and solved the problem of eigenvalues and eigenvectors of a quadratic matrix. The constants of expansion were obtained from the boundary conditions, and inverse Mellin transformation gave the final result. We performed numerical solution of the problem using increasing number of discrete streams, with maximum value being equal to $N = 500$. The method was verified by a series of test problems with the analytical solutions known in advance, and by computer simulation program PAOLA.

Figures 1 and 2 present the angle of incidence dependence of sputtering yield $Y(\theta_0)$ as a function of ion mass and ion energy. All curves are normalized to their values at normal incidence. We can see, that the ratio of sputtering yields at grazing and normal incidence,

$Y(90^\circ)/Y(0^\circ)$, decreases with decreasing ion mass, and decreases also with increasing ratio of the ion energy E_0 to the cut-off energy E_{min} . Sputtering yield at the limiting grazing incidence angle $Y(90^\circ)$ is always finite, in contradiction with [3]. Divergence between theoretical and computer simulation results does not exceed 2% and it is visually indistinguishable.

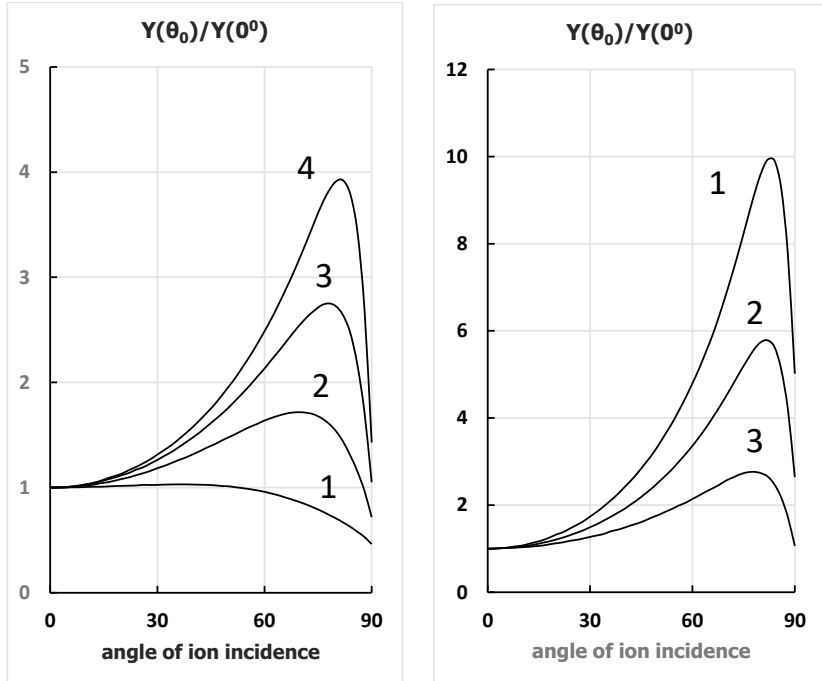


Figure 1. Dependence of the sputtering yield Y on the angle of ion incidence θ_0 for different mass ratios $A=1$ (line 1), 5 (2), 10 (3), 15 (4). $E_0/E_{min} = 1000$.

Figure 2. Dependence of the sputtering yield Y on the angle of ion incidence θ_0 for different ion to cut-off energy ratios $E_0/E_{min} = 100$ (line 1), 200 (2), 1000 (3). $A = 10$.

REFERENCES

1. W. Eckstein. Computer Simulation of Ion–Solid Interactions. Berlin, Springer, 1991.
2. R. Behrish, W. Eckstein. Sputtering by Particle Bombardment. Berlin, Springer, 2007.
3. Shulga V.I. // Applied Surface Science, 2018, v. 439, p. 456.
4. Tolmachev A.I., Forlano L. // Technical Physics, 2018, vol. 63, no. 6, p. 1455.
5. Tolmachev A.I., Forlano L. // Technical Physics, 2020, vol. 65, no. 10, p. 851.

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ И
ДЕСОРБЦИЮ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ СООСАЖДЕННЫХ ЛИТИЕВЫХ СЛОЕВ
THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET RADIATION ON THE CONTENT AND
DESORPTION OF DEUTERIUM FROM CO-DEPOSITED LITHIUM FILMS**

А.К. Хомяков, С.А. Крат, А.С. Пришвицын,
Е.А. Фефёлова, Ю.М. Гаспарян, А.А. Писарев
A.K. Homiakov, S.A. Krat, A.S. Prishvitsyn,
E.A. Fefelova, Y.M. Gasparyan, A.A. Pisarev

*Кафедра физики плазмы, Национальный исследовательский ядерный университет
МИФИ, Москва, Россия;*

The influence of ultraviolet irradiation of co-deposited lithium layers on the content and desorption of deuterium from them is considered. It was found that exposure to ultraviolet radiation suppresses desorption at high temperatures, facilitates desorption at low temperatures. Effects are considered that can form the basis for the development of methods for determining the places of accumulation of lithium hydride in tokamaks with lithium walls, as well as facilitating the removal of heavy hydrogen isotopes from the walls of installations.

В данной работе рассмотрено влияние облучения ультрафиолетовым излучением соосажденных литиевых слоев на содержание и десорбцию дейтерия из них. Были произведены эксперименты по определению времени спектральных свойств кристаллов гидрида лития размерами 100 мкм. Было установлено, что воздействие ультрафиолета на соосажденные слои при высоких температурах приводит к подавлению десорбции или смещению пика десорбции в более низкотемпературную область и облегчает десорбцию при низких температурах. Помимо этого, было определено, что облучение не приводит к выходу дейтерия из соосажденных слоев при комнатной температуре. Рассмотрены эффекты, которые могут лечь в основу создания методик определения мест накопления гидрида лития в токамаках с литиевыми стенками, а также удаления тяжелых изотопов водорода из стенок установок при достаточно низких температурах.

Одной из главных проблем термоядерных установок является накопление радиоактивного изотопа водорода в стенках камеры. Одним из основных способов накопления трития является соосаждение трития с распыленным плазмой материалом первой стенки. Для токамаков, в которых планируется использование жидкого лития в качестве материала стенки, проблема накопления изотопов водорода имеет особенно важное значение ввиду того, что образование в процессе накопления твердой

гидридной фазы может привести к выходу из строя отдельных частей установки, рассчитанных на постоянное течение лития.

Одной из интересных особенностей гидрида лития является изменение цвета кристаллов под воздействием ультрафиолетового излучения [4], в процессе чего происходит выход водорода из кристаллической решетки в межзельное пространство, что в свою очередь приводит к образованию и последующему накоплению кристаллов металлического лития в объеме кристалла гидрида [5]. На основании данного свойства гидрида лития и было построено предложение рассмотреть облучение ультрафиолетовым излучением как способ обнаружения мест накопления и облегчения удаления тяжелых изотопов водорода из переосажденных из плазмы литий-третиевых слоев при сравнительно небольших температурах.

На первом этапе экспериментов проводилось облучение ультрафиолетовым излучением порошка гидрида лития (характерный линейный размер частиц - 100 мкм). В процессе воздействия снимались спектры рассеянного на поверхности гидрида ультрафиолетового излучения, а также проводилась фотосъемка поверхности гидрида в зависимости от длительности облучения. На основании полученных результатов было установлено, что изменение спектральных свойств происходит для частиц гидрида размерами 100 мкм, а также что полное изменение спектральных свойств и соответственно цвета кристалла происходит за 5 минут.

На втором этапе было рассмотрено влияние ультрафиолетового излучения на соосажденные пленки. Данные литий-дейтериевые слои с толщиной 100 – 500 нм были получены на установке МР-2 [1-3] посредством распыления жидкого литиевого катода дейтериевой плазмой магнетронного разряда. После напыления образцы выдерживались под воздействием ультрафиолетового излучения в течение часа. Содержание дейтерия в полученных таким образом пленках измерялось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС), что проводилось сразу после процесса соосаждения, без вывода на атмосферу. В процессе ТДС анализа температура пленки достигала 1300 К. Помимо потока десорбции при проведении анализа измерялась скорость испарения самого соосажденного слоя при помощи кварцевых микровесов.

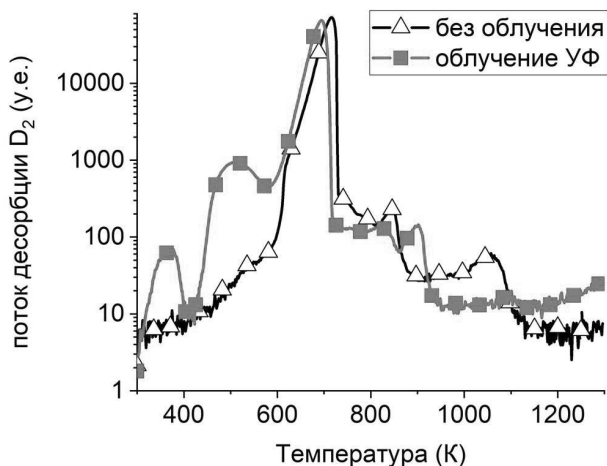


Рис.1. Сравнение спектров ТДС-анализа соосажденных слоев толщиной 500 нм, после проведения облучения и нет

На основании экспериментальных данных ТДС-спектров было установлено, что содержание дейтерия в соосажденных слоях после напыления составляет порядка 30 атомных процентов; после ультрафиолетового облучения образуются дополнительные низкотемпературные пики десорбции (~500К); пропадают или сдвигаются в область более низких температур высокотемпературные пики десорбции; пик 700К (разложение LiD) сохраняется. Также было установлено, что интегральные значения потоков дейтерия из образцов в процессе ТДС анализа не зависят от воздействия излучения, на основании чего можно сделать вывод, что при комнатной температуре ультрафиолетовое излучение не приводит к выходу дейтерия из соосажденных литиевых слоев. Изменение цвета соосажденных слоев под воздействием уф излучения было зафиксировано зрительно.

1. Krat S.A. et al. A setup for study of co-deposited films // J. Instrum. 2020. Vol. 15, № 01. P. P01011–P01011.
2. Krat S.A. et al. Deuterium release from lithium–deuterium films, deposited in the magnetron discharge // Vacuum. 2014. Vol. 105. P. 111–114.
3. Krat S. et al. Isotope exchange in Li-D co-deposited layers at temperatures be-low 200 °C // J. Nucl. Mater. 2020. P. 152064.
4. Пилипенко Г. И. «Локальные состояния в гидриде и дейтериде лития» 1998 г.
5. Опарин Д. В. Образование и миграция дефектов в монокристаллах гидрида лития» 1985 г.

**ОЦЕНКА РАСПЫЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ В МИНИАТЮРНОМ ЛИНЕЙНОМ
УСКОРИТЕЛЕ
ESTIMATION OF THE ELECTRODES SPUTTERING OF THE MINIATURE LINER
ACCELERATOR**

И.А. Каншин¹, Н.В. Мамедов^{1,2}, А.А. Солодовников¹, Н.Е. Ефимов²
I.A. Kanshin¹, N.V. Mamedov^{1,2}, A.A. Solodovnikov¹, N.E. Efimov²

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

² *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское ш., 31, Москва, Россия, NVMamedov@mephi.ru*

In this paper estimation of the electrodes sputtering of the miniature linear accelerator (MLA) are presented. Also, the experimental area of the deposited metal layer on the insulator surface MLA are shown. The experimental dates are in good qualitatively agreement with the simulated ones.

Разработка новых и исследование существующих конструкций миниатюрных линейных ускорителей (или газонаполненных нейтронных трубок), являются актуальной задачей при создании портативных импульсных нейтронных генераторов, применяемых в различных областях науки и техники [1].

Общий вид запаянного миниатюрного линейного ускорителя (МЛУ) представлен на рисунке 1. МЛУ состоит из пеннинговского ионного источника [2], ионно-оптической системы (в нашем случае фокусирующего и ускоряющего электродов) и мишени [3]. Ускоряющий электрод и нейтронообразующая мишень находятся под высоким (~ -100кВ относительно катодов ионного источника) отрицательным потенциалом и гальванически развязаны от ионного источника с помощью высоковольтного изолятора. Под действием потенциала ускоряющего электрода ионы экстрагируются (вытягиваются) из плазмы пеннинговского разряда и далее ускоряются на нейтронообразующую мишень. При столкновении пучка ионов дейтерия и трития с такими же атомами, которые уже находятся в мишени, происходит ядерная реакция $D^+ + T^+ \rightarrow 4He^{++} (3,5МэВ) + n (14,1МэВ)$ с вылетом нейтронов в 4л.

Одна из основных причин снижения электрической прочности МЛУ – это изменение поверхностной проводимости высоковольтного изолятора, в том числе вследствие запыления его внутренней поверхности в процессе длительной работы. При напылении на изоляторе определённой толщины проводящего слоя между ускоряющим электродом и фокусирующим электродами провоцируется высоковольтный пробой, приводящий к выходу из строя МЛУ[4].

В данной работе приводится оценка распыления электродов МЛУ и их влияние на запыляемую область высоковольтного изолятора. Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения ресурса МЛУ за счет увеличения электрической прочности высокоплотного изолятора путем снижения скорости запыления изолятора в межэлектродном зазоре.

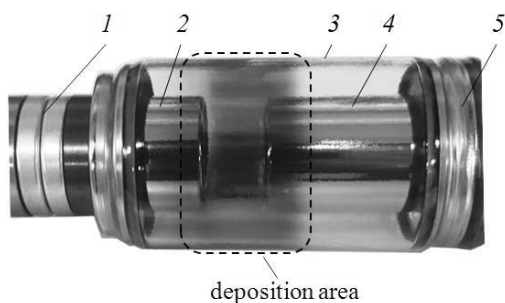


Рис. 1 Общий вид миниатюрного линейного ускорителя с пеннинговским ионным источником.
 1 – Пеннинговский ионный источник,
 2 – Фокусирующий электрод,
 3 – Высоковольтный изолятор,
 4 – Ускоряющий электрод,
 5 – Нейтронообразующая мишень.

В программе «COMSOL Multiphysics» рассчитывались электрические поля для данной конфигурации ионно-оптической системы (ИОС), а затем проводился траекторный анализ корпускулярных потоков, экстрагируемых из источника ионов. В качестве исходных данных моделирования ионного пучка выступал эмиттанс в плоскости выходной апертуры фокусирующего электрода ИОС [5], методика вычисления которого описана в работе [6]. При моделировании учитывалась резонансная перезарядка молекулярного иона на молекулярном нейтрале с образованием быстрого молекулярного нейтрала и медленного молекулярного иона $H_2^+ + H_2^0 = H_2^0 + H_2^+$, а также перезарядка с последующей диссоциацией молекулярного нейтрала на атомы $H_2^+ + H_2^0 = 2H_1^0 + H_2^+$ [7]. В качестве характеристики процессов взаимодействия частиц выступали сечения указанных процессов, аппроксимации зависимостей которых от скорости представлены в [7]. Давление в ИОС ввиду отсутствия откачки принималось равным 5 мТорр, что соответствует рабочему давлению ионного источника [2].

На рисунке 2 представлен результат моделирования траекторий корпускулярных потоков в ИОС. Анализ представленного рисунка позволяет заключить, что формируемый на выходе из фокусирующего электрода ИОС первичный пучок ионов будет проходить через апертуру ускоряющего электрода ИОС практически беспрепятственно, тем самым, не приводя к его распылению. Однако образованные вследствие перезарядки ионов первичного пучка нейтралы бомбардируют кромку и внутреннюю поверхность ускоряющего электрода (см. рисунок 2б), а также внутреннюю поверхность фокусирующего электрода (но с меньшей интенсивностью).

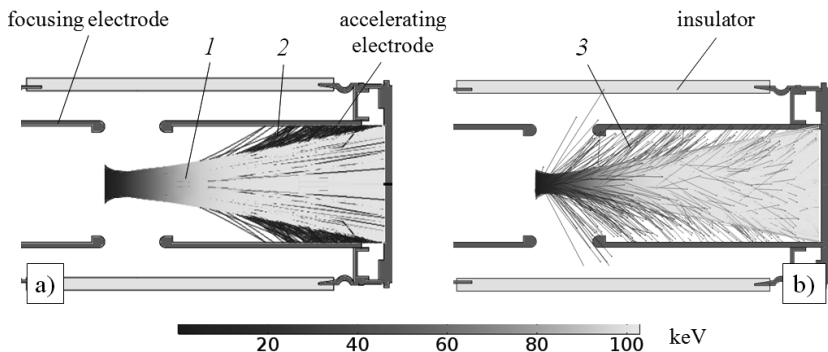


Рисунок 2 – Расчетные траектории ионного пучка (1) и «холодных» ионов (2) в ИОС (а), а также расчетные траектории нейтралов (3) на фоне основного ионного пучка в ИОС (б)

Для различия корпускулярных потоков, падающих на соответствующие поверхности, внутренняя поверхность фокусирующего электрода, кромка и внутренняя поверхность ускоряющего электрода были разбиты на определённые области. Для каждой области построены вычисленные в «COMSOL Multiphysics» угловое и энергетическое распределение падающих нейтралов перезарядки и рассеянных ионов. В качестве примера, на рисунке 3а и 3б показаны данные распределения нейтралов перезарядки, падающих на различные области кромки ускоряющего электрода (рис. 3в).

Для оценки степени распыления электродов МЛУ и определения области напыления проводящего слоя на высоковольтный изолятор проводилось моделирование распыления поверхности нержавеющей стали (материал электродов ИОС МЛУ) атомами дейтерия в программных пакетах SCATTER [8], SRIM [9] и SDTrimSP [10]. В данных программах моделировались энергетические и угловые спектры отраженных и распыленных частиц. При этом для каждой области электродов учитывалось начальные угловые и энергетические распределения падающих ионов и нейтралов дейтерия. Полученные в ходе моделирования данные загружались «обратно» в «COMSOL Multiphysics» для расчета движения распыленных и отраженных частиц в МЛУ.

В качестве примера на рисунке 4 представлены распределения распыленных атомов Fe, попавших на высоковольтный изолятор МЛУ. Показаны области напыления частиц, распыленных с внутренней поверхности фокусирующего электрода (а), внутренней поверхности (б) и кромки ускоряющего электрода (с). На рисунке также представлено экспериментально полученное (путем оцифровки фотоизображения) распределение напыленного слоя после 170 часов работы МЛУ.

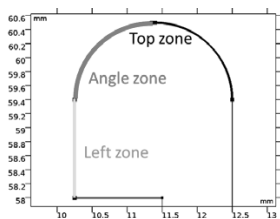
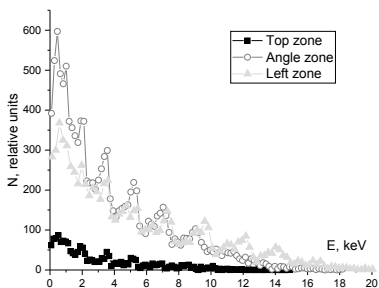
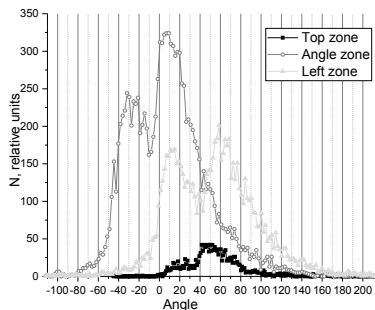


Рисунок 3 Угловое (а) и энергетическое (б) распределения нейтралов перезарядки, падающих на различные области (в) кромки ускоряющего электрода.

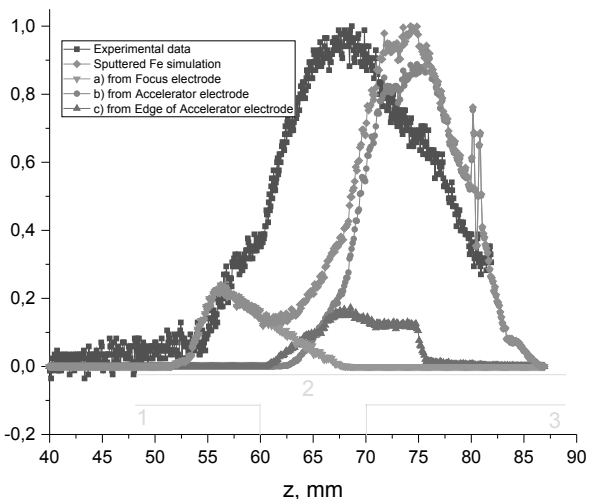


Рисунок 4 Распределения распыленных атомов Fe, попавших на высоковольтный изолятор МЛУ (Эксперимент и моделирование SCATTER).

- 1 – Ускоряющий электрод
- 2 – Высоковольтный изолятор
- 3 – Фокусирующий электрод

Как видно, экспериментальные данные и промоделированное распределение лишь качественно совпадают – точно определена общая площадь напыляемого слоя. Однако максимум промоделированного распределения напыляемых частиц сильнее смещен в

область за фокусирующим электродом. Промоделированное распределение имеет два ярко выраженных пика, в то время как экспериментальное распределение широкое и дополнительные пики слиты с основным. Основной вклад в промоделированное распределение дают частицы, распыленные с середины внутренней поверхности ускоряющего электрода. Частицы, распыленные с кромки ускоряющего электрода, перепыляются в область между фокусирующим и ускоряющим электродом. Распыление внутренней поверхности фокусирующего электрода приводит к образованию напыляемой области за ускоряющим электродом.

Литература

1. VladivojValkovic, *14 MeV Neutrons. Physics and Applications*. CRC Press Taylor&Francis Group, London, New York, 500 p.,2016
2. Mamedov N.V., Gubarev A.V., et al, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2020), <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab6758>,
3. Рачков Р.С., Пресняков А.Ю., Юрков Д.И., *Атомная энергия*, т. 126, вып. 6, 2019, с. 334-337,
4. Бутолин, С.Л., Черменский, В.Г., Хасаев, Т.О. *Газонаполненная нейтронная трубка* / Патент РФ 2451433
5. 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
6. I.A. Kanshin and A.A. Solodovnikov // *Instruments and Experimental Techniques*, 2020, Vol. 63, No. 3, pp. 315–324.
7. Болдасов В.С., Денбновецкий С.В., Кузьмичёв А.И. *Моделирование газоразрядных коммутирующих приборов низкого давления. Электрическая прочность приборов в предразрядный период*. – Киев ИСИО, 1996.- 140 с.
8. N.N. Trifonov, et al. // *Vacuum* 56, (2000), p. 253-255
9. www.srim.org
10. Eckstein, W., Dohmen, R., Mutzke, A., & Schneider, R.(2007). *SDTrimSP: Ein Monte-Carlo Code zur Berechnung von Stossereignissen in ungeordneten Targets = SDTrimSP: A Monte-Carlo Code for Calculating Collision Phenomena in Randomized Targets* (IPP 12/3). Garching: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik.

**ОБЛУЧЕНИЕ МАГНИЯ ИОНАМИ АРГОНА С ЭНЕРГИЕЙ 5 кэВ,
ПОЛУЧЕННОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ
IRRADIATION OF MAGNESIUM BY ARGON IONS WITH ENERGY 5 keV,
PROCESSED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION**

Р.Х. Хисамов¹, Р.Р. Тимирязев^{1,2}, С.Н. Сергеев¹, Е.А. Корзникова¹, К.С. Назаров¹, Р.У. Шаяхметов¹, Г.Ф. Корзникова¹, Р.Р. Мулюков^{1,2}
R.Kh.Khisamov¹, R.R. Timiryazev^{1,2}, S.N. Sergeev¹, E.A. Korznikova¹, K.S. Nazarov¹, R.U. Shayakhmetov¹, G.F. Korznikova¹, R.R. Mulyukov^{1,2}

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

² *Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, Россия*

The effect of severe plastic deformation and subsequent annealing of magnesium on the surface topography under ion irradiation have been investigated. It is shown, in the result of irradiation by argon ions with an energy of 5 keV, craters and cones are formed on the surface of magnesium samples. Influence of the samples microstructure on the surface topography formed as a result of ion irradiation have been analyzed.

Газоразрядные устройства с тлеющим разрядом широко распространены в практике. Одним из важнейших деталей таких приборов является холодный катод – от его ионно-электронных свойств зависит эффективность работы устройства. В условиях тлеющего разряда поверхность катода подвергается эрозии за счет бомбардировки ионами рабочего газа. На поверхности может развиваться различный рельеф, который может оказывать влияние на эффективность работы катода, и, соответственно, газоразрядного устройства. Образование рельефа на поверхности зависит от внутренней структуры материала. В частности, снижение размера зерен в металле путем интенсивной пластической деформации может приводить к существенным изменениям морфологии поверхности при ионной бомбардировке [1]. Однако для катодных материалов газоразрядных устройств, например, магния, исследование влияния снижения размера зерен на рельеф, образующийся на его поверхности при ионной бомбардировке не проводилось. В связи с этим целью данной работы являлось выявление влияния различного среднего размера зерен в магнии, полученного интенсивной пластической деформации и последующими отжигами, на рельеф, образующийся на его поверхности при ионном облучении. В качестве материала для исследований выбрали магниевый сплав марки МА2-1. Для снижения размера зерен

использовали интенсивную пластическую деформацию методом кручения под высоким давлением. В качестве наковален использовали наковальни Бриджмена с углублениями в центре каждой наковальни 0.25 мм и диаметром 12 мм. Деформацию кручением проводили при давлении 5 ГПа на 10 оборотов наковальни [1]. Для сравнительных исследований использовали деформированные образцы, отожжённые при 300 и 400°С в течение 15 минут. Ионное облучение проводили с помощью прецизионной ионно-полировальной системы Gatan model 691. Мишенями служили образцы диаметром 4 мм и толщиной 0.5 мм. Поверхность образцов предварительно подвергали механической полировке. Облучение проводили ионами аргона с энергией 5 кэВ по нормали к плоскости образца. Флюенс облучения составил порядка 10^{19} - 10^{20} ион/см². Поверхность образцов до и после ионного облучения исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Mira 3 LHM (Tescan, Чехия). Средний размер зерен определили методом EBSD анализа.

На РЭМ изображениях деформированного образца не проявляется зеренная или фрагментированная структура. По-видимому, это связано с существенным наклепом. В результате последующего отжига при 300 и 400°С зеренная структура с высокой долей большеугловых границ зерен проявилась. Средний размер зерен в образцах составил 4 и 10 мкм, соответственно. В работе [2,3], был исследован сплав AZ31, который близок по химическому составу к исследуемому в данной работе сплаву МА2-1. После аналогичной для нашей работы деформации авторы определили средний размер зерен в сплаве AZ31 равным 1 мкм. Примем эту величину для нашего случая.

В результате ионного облучения на поверхности образцов с различным размером зерен образовался кратер глубиной порядка 100 мкм и диаметром 500-600 мкм (Зона 1 на рисунке 1) и участок в виде кольца шириной 300 мкм, расположенный вокруг кратера (Зона 2). В центре кратера на всех образцах наблюдаются ямки травления, покрывающие всю его поверхность (Рис.1.б,д,з). На редких участках в ямках травления внутри кратера наблюдаются конусы высотой порядка единиц микрон. Конусы встречаются как отдельно стоящие, так и скоплениями. В то же время на образцах со средним размером зерен 4 и 10 мкм появился рельеф похожий на рельеф, вызванный перепадом высот между зёрнами, который развивается при ионном облучении (Рис.1.д,з).

На деформированных образцах на кольцевом участке вокруг кратера обнаруживаются конусы высотой порядка нескольких сотен нанометров с радиусом закругления при вершине менее 50 нм (Рис.1.в). Конусы расположены вплотную друг с

другом, их концентрация составляет около 50 конусов/мкм². На образцах со средним размером зерен 4 и 10 мкм образовался рельеф с перепадом высот между зернами (Рис.1.е,и). На поверхности зерен этих образцов так же, как и на поверхности деформированного образца, образовались конусы с приблизительно такими же геометрическими размерами и концентрацией. При этом конусы развились вне зависимости от кристаллографической ориентации зерен.

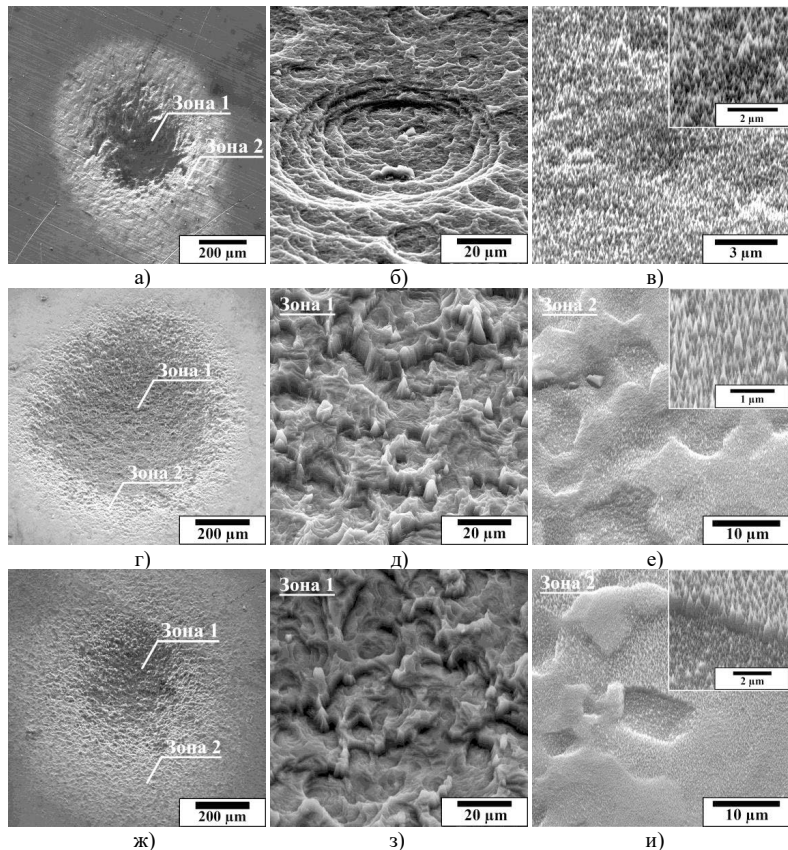


Рис.1. РЭМ изображения в SE режиме сплава магния MA2-1 с различным структурным состоянием в результате облучения ионами аргона с энергией 5 кэВ при нормальном падении ионов с флюенсом порядка 10^{19} - 10^{20} ион/см²: (а,б,в) деформированный образец (средний размер зерен 1 мкм), (г,д,е) деформированный образец+300°С (4 мкм), (ж,з,и) деформированный образец+400°С (10 мкм). Угол съемки 45 градусов

Как известно, конусы появляются при относительно высоких дозах облучения, и их образование зависит от природы металла, состояния его поверхности,

кристаллографической ориентации зерен на поверхности. Одной из основных причин образования конусов являются ионно-индуцированные дефекты. Благодаря таким дефектам на поверхности могут формироваться локальные участки с относительно низким коэффициентом распыления, приводящие к развитию, вначале, микровыступов над поверхностью, а затем, к образованию конусов [4,5]. Имеется предположение, что поверхность, которая может быстро накапливать высокую концентрацию ионно-индуцированных дефектов (т.е., скорость образования дефектов выше, чем скорость их отжига) способна образовывать на себе конусы. Такой случай, например, происходит на зернах с определенной кристаллографической ориентацией, конусы на которых образуются по всей его поверхности [6]. В нашем случае, как следует из полученных результатов, не обнаруживается зависимость образования ионно-индуцированных дефектов и конусов от кристаллографической ориентации зерен (Зона 2 на РЭМ изображениях). Отсутствие высокой концентрации конусов в кратере (Зона 1) естественно связать с более высокой дозой облучения и, возможно, повышенной температурой, по сравнению с участком с конусами в зоне 2, приведшей к деградации конусов.

Проведенные исследования выполнены в рамках проекта РФФ 18-12-00440 и частично поддержаны государственным заданием ИПСМ РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структурные и физико-механические исследования материалов» ИПСМ РАН.

- [1] Р.Х. Хисамов, Р.Р. Тимирязев, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков. Письма о материалах. 10 (2020). 223.
- [2] Y. Huang, R.B. Figueiredo, T. Baudin, A-L. Helbert, F. Brisset, T.G. Langdon. J. Mater. Sci. 47 (2012) 7796
- [3] L-R.C. Malheiros, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon. J. Mater. Res. Technol. 4 (2015) 14.
- [4] L.B. Begrambekov, A.M. Zakharov, V.G. Telkovsky. NIMB. 115 (1996) 456.
- [5] В.И. Емельянов. Квантовая электроника. 28 (1999) 2.
- [6] J.L. Whitton, O. Holck, G. Carter, M.J. Nobes. Nucl. Inst. Meth. 170 (1980) 371.

**ВЛИЯНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ НА
ОБРАЗОВАНИЕ КОНУСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ
И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**

**THE EFFECT OF NICKEL SUBMICROCRYSTALLINE STRUCTURE ON THE
CONES FORMATION ON THE SURFACE UNDER ION IRRADIATION AND
THEIR THERMAL STABILITY**

Р.Х. Хисамов¹, А.М. Борисов², М.А. Овчинников³, Е.С. Машкова³, Р.Р. Мулюков¹

R.Kh.Khisamov¹, A.M. Borisov², M.A. Ovchinnikov³, E.S. Mashkova³, R.R. Mulyukov¹

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

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

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

Submicrocrystalline structure effect on the cones formation on the surface of nickel under high fluence irradiation by argon ions with the energy 30 keV have been investigated. In the result of ion irradiation cones dominate on the submicrocrystalline sample, while etching pits dominate on the microcrystalline and coarse-grained samples. Significant degradation of the cones during heating occurs at temperatures of at least 500 °C.

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 субмикрокристаллической структуры на образование конусов на поверхности никеля при ионном облучении и их термическую стабильность. В качестве материала для исследований выбрали никель чистотой 99.99%. Субмикрокристаллическую структуру в образцах получали интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением. Для этого использовали наковальни Бриджмена с углублениями в центре каждой наковальни 0.25 мм и диаметром 12 мм. Деформацию кручением проводили при давлении 5 ГПа на 10 оборотов наковальни [3]. Ионное облучение образцов проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [4]. Мишенями служили образцы с субмикрокристаллической структурой, а также для сравнения образцы с микро и крупнокристаллической структурой. Микрокристаллическую структуру в образцах получали отжигом образцов после деформации при температуре 500°C в течение 30 минут. В качестве крупнокристаллического образца использовали исходные (до

деформации) образцы никеля, отожженные при температуре 800°C. Образцы имели форму диска диаметром 12 мм и толщиной 0.5 мм. Поверхность образцов подвергали механической полировке, ультразвуковой очистке в этаноле. Облучение мишеней проводили ионами аргона с энергией 30 кэВ при нормальном падении с плотностью тока 0.3 мА/см². Флюенс облучения составил 2·10¹⁸ион/см². Во время облучения температура образцов не превышала 50°C. Для определения термической стабильности конусов, образовавшихся на поверхности в результате ионного облучения, образцы нагревали в вакууме при температуре 500 и 800°C в течение 15 минут. Морфологию поверхности образцов до и после ионного облучения, а также после нагрева исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 LHM (Tescan, Чехия).

В результате интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением в образцах никеля сформировалась субмикроструктурная структура со средним размером зерен 300 нм. Анализ спектра разориентировок границ зерен методом дифракции обратно-отраженных электронов показал, что более 75% границ зерен являются большеугловыми (угол разориентировки между зернами более 12 градусов), что свидетельствует о сформировавшейся преимущественно зеренной структуре. Отжиг субмикроструктурных образцов при температуре 500°C привел к формированию микрокристаллической структуры со средним размером зерен 4 мкм. Средний размер зерен в исходных (до деформации) крупнокристаллических образцов составлял 30 мкм.

В результате ионного облучения крупнокристаллического образца на его поверхности образовался рельеф с перепадом высот между зернами (Рис.1а,б). На поверхности большинства зерен наблюдаются ямки травления. Однако, есть и такие зерна, на поверхности которых ямки травления отсутствуют. При детальном рассмотрении ямок травления, расположенных на поверхности зерен, конусы не обнаруживаются. В то же время на ямках, которые расположены вблизи границ зерен, появились конусы высотой около 1-2 мкм. Образование конусов можно охарактеризовать как случайное, поскольку они появились не во всех местах вблизи границ зерен. Величина концентрации конусов не превышает 10⁻³ конус/мкм².

После ионного облучения микрокристаллического образца (Рис.1в,г) на его поверхности так же, как и на крупнокристаллическом образце образовался рельеф с перепадом высот между зернами, с ямками травления на поверхности зерен. Также на ямках травления, которые расположены вблизи границ зерен появились конусы. Их

высота сопоставима с перепадом высот между зернами и достигает около 1 мкм. Количество конусов, образовавшихся вблизи границ зерен на микрокристаллическом образце выше по сравнению с крупнокристаллическим образцом. Концентрация конусов составляет $10^{-1} \div 10^{-2}$ конус/мкм².

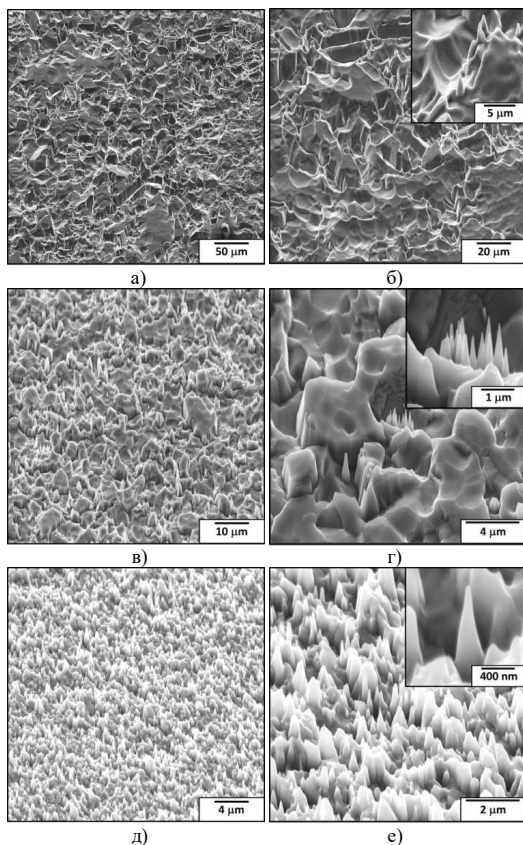


Рис.1. РЭМ-изображения образцов никеля в результате облучения ионами аргона 30 кэВ при нормальном падении ионов с флюенсом $2 \cdot 10^{18}$ ион/см²: (а,б) крупнокристаллический (средний размер зерен 30 мкм), (в,г) микрокристаллический (4 мкм), и (д,е) субмикрокристаллический (300 нм). Угол съемки 45 градусов

Ионное облучение субмикрокристаллического образца привело к появлению большой концентрации ямок травления на его поверхности (Рис.1д,е). Внутри ямок образовались конусы. Высота конусов достигает около 1 мкм, радиус закругления при вершине составляет - 30-50 нм. Конусы распределены по поверхности довольно равномерно, их концентрация составила 1 конус/мкм².

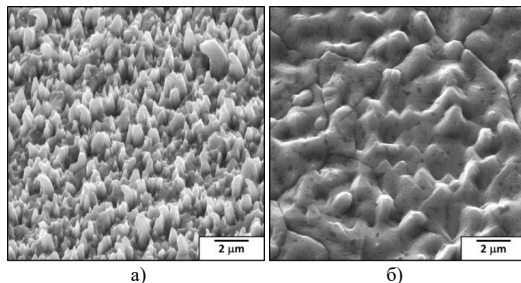


Рис.2. РЭМ изображения субмикроструктурного никеля после облучения ионами аргона 30 кэВ при нормальном падении ионов с флюенсом $2 \cdot 10^{18}$ ион/см² и последующего нагрева в течение 15 минут в вакууме: а) 500°С, б) 800°С. Угол съемки 45 градусов

Для оценки термостабильности конусов субмикроструктурные образцы с конусами на их поверхности подвергали нагреву. В результате нагрева при 500 °С поверхность образца изменилась незначительно - конусы по высоте остались приблизительно на том же уровне, но затупились при вершине и увеличились по ширине (Рис.2а). Некоторые конусы имеют загнутый вид. Однако последующий нагрев при 800 °С привел к существенным изменениям поверхности (Рис. 2б). Вследствие рекристаллизации произошел рост зерен – размер зерен в среднем вырос до 10 мкм. На поверхности зерен сформировались выступающие бугорки, которые, скорее всего, до отжига являлись конусами.

В целом можно заключить, что ионно-индуцированная субмикронная конусообразная морфология является более термостойкой, чем исходная объемная субмикронная структура никеля, подвергнутого пластической деформации, учитывая, что значительный рост зерна начинается при температурах выше 200°С.

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. Дж.Л. Виттон. Экспериментальное изучение эволюции поверхности под действием ионной бомбардировки. В кн.: Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей 1986 – 1987гг.: Пер. с англ./ Сост. Е.С.Машкова. – М: Мир, 1989. С. 161 – 185.
2. G. Carter. The Physics and applications of ion beam erosion // 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.

**ВЛИЯНИЕ ГЕЛИЯ НА НАКОПЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В СООСАЖДЕННЫХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ ПЛЁНКАХ**
**INFLUENCE OF HELIUM ON THE DEUTERIUM ACCUMULATION IN CO-
DEPOSITED TUNGSTEN FILMS**

С.А. Крат¹, Е.А. Фефелова¹, А.С. Пришвицын¹, Ю.М. Гаспарян¹, А.А. Писарев¹
S.A. Krat¹, E.A. Fefelova¹, A.S. Prishvitsyn¹, Yu.M. Gasparyan¹, A.A. Pisarev¹

*1 Национальный Исследовательский Ядерный Университет МИФИ, 115409,
Каширское шоссе, 31, Москва, Россия, e-mail: ya.lenalex@ya.ru*

В ИТЭР в качестве топлива будет использоваться дейтерий-тритиевая смесь, накопление радиоактивного трития в материалах стенки реактора представляет проблему с точки зрения радиационной безопасности. Одним из основных механизмов накопления изотопов водорода в реакторе является соосаждение с материалами обращенных к плазме элементов (ОПЭ) [1,2]. В ИТЭР в качестве материала наиболее нагруженной области первой стенки – дивертора, выбран вольфрам. Понимание процесса соосаждения изотопов водорода с этим металлом необходимо для количественной оценки удержания трития в ОПЭ.

На содержание водорода в соосаждённых слоях влияет наличие и состав примесей в водородной плазме. В дейтерий-тритиевой смеси в ИТЭР результатом термоядерной реакции является образование гелия. В результате внедрения гелия образуются дополнительные дефекты, которые могут быть заполнены водородом [3]. Можно предположить, что наличие гелия приведет к изменению накопления трития в соосажденных слоях. Необходимо изучить влияние гелия на соосаждение трития с материалами стенки камеры для дальнейшей оценки удержания трития в материалах ИТЭР.

В рамках данной работы проводились серии экспериментов по соосаждению дейтерия с вольфрамом на экспериментальной установке МР-2 [4]. Соосаждение проводилось путём распыления вольфрамовой мишени в магнетронном разряде в смеси Ar-D₂-He (в соотношении 1:1:x, где x постоянное в одной серии экспериментов, но разное в разных сериях) при рабочем давлении 6,2 Па. Остаточное давление составляло 3·10⁻⁵ Па. Типичная скорость осаждения составляла 0,2 нм/с и контролировалась при помощи кварцевого микробаланса. Типичная толщина осаждённых плёнок составляла

100 нм. Давление гелия в газовой смеси варьировалась от 0% и 20% от давления дейтерия. Осаждение проводилось в диапазоне температур образца от 300 К до 800 К и регистрировалось термопарным датчиком, прикрепленной к образцу. Проводился анализ полученной плёнки методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС), образец линейно нагревался со скоростью 2 К/с до температуры 1250 К. Потоки газов, десорбирующихся из образца, фиксировались квадрупольным масс-анализатором (КМА). При таком анализе фиксируется общий сигнал четвертой массы и нет возможности выделить сигналы гелия и дейтерия. Для решения технической сложности разделения потоков гелия и дейтерия использовался второй КМА, метод разделения сигналов разных газов с одинаковыми массами описан в [5].

Было обнаружено, что присутствие 5% He в рабочем газе приводило к большему содержанию D в соосажденных слоях при температурах осаждения от 350 К до 800 К, чем для слоёв, осаждённых без добавления гелия. Температурный диапазон высвобождения дейтерия в целом не изменяется. Это указывает на то, что новых ловушек не появляется, но меняется их относительное содержание т.к. изменяются амплитуды пиков ТДС спектров. Можно предположить, что гелий может стимулировать накопление дейтерия в соосажденных при температурах до 700 К вольфрамовых пленках.

Так же исследовалось накопление дейтерия в соосажденных вольфрамовых слоях в зависимости от концентрации He в газовой смеси. Из ТДС-спектра для слоёв, соосажденных в присутствии гелия при близкой к комнатной температуре, видно, что высвобождение дейтерия начинается при более высоких температурах по сравнению со слоями, соосажденными без гелия. Для комнатной температуры осаждения обнаружено, что содержание D в соосажденной плёнке снижается с ростом концентрации He в газовой смеси.

1. Roth J. и др. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures // *Plasma Phys. Control. Fusion*. 2008. Т. 50, № 10.
2. Widdowson A. и др. Overview of fuel inventory in JET with the ITER-like wall. IOP Publishing.
3. Bernard E. и др. Tritium retention in W plasma-facing materials: Impact of the material structure and helium irradiation // *Nucl. Mater. Energy*. Elsevier, 2019. Т. 19, № August 2018. С. 403–410.
4. Krat S.A. и др. A setup for study of co-deposited films // *J. Instrum.* 2020. Т. 15, № 1.

5. Davies S., Rees J.A., Seymour D.L. Threshold ionisation mass spectrometry (TIMS); A complementary quantitative technique to conventional mass resolved mass spectrometry // *Vacuum*. Elsevier Ltd, 2014. T. 101. C. 416–422.

Исследование и моделирование выделения водорода из титана и никеля в режиме линейного нагрева

Research and modeling of the release of hydrogen from titanium and nickel during linear heating

Ma Syaole, Чжан Хунжу, Тюрин Ю.И.

Ma Xiaole, Zhang Hongru, Tyurin Y.I.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: syaole1@tpu.ru

***Abstract.** The paper describes a model of the release of hydrogen from metals, taking into account the diffusion transition of atoms from the bulk to the surface and the kinetic processes of recombination of atoms into molecules under linear heating conditions. With the help of Matlab, a numerical solution was obtained for a model of these processes and their comparison with experimental results was carried out.*

Введение. Поведение водорода в металлах является важной технической и научной задачей для широкого круга проблем фундаментального и прикладного характера, таких как водородное охрупчивание материалов, металлгидридные накопители водорода, водородопроницаемость мембран, защитные покрытия [1, 2]. Большинство интересных свойств систем металл-водород связано с малыми размерами атома водорода ($0,5\text{\AA}$). Водород, как самый маленький из всех атомов, обеспечивает формирование в металле водородной подсистемы с наиболее плотной упаковкой. Важно изучать кинетические процессы в системах металл-водород. В настоящей работе экспериментально исследовано термостимулированное газовыделение водорода из титана и никеля, и проведено моделирование процессов выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов с различными толщинами при термическом нагреве [3].

Экспериментальная часть. В работе для исследований были подготовлены образцы титан и никель с разными толщинами. Поверхности образцов были механически отшлифованы для удаления поверхностной оксидной пленки. Исследуемый никель был насыщены водородом электрохимическим методом при плотности тока 120 мА/см^2 в течение 20 часов в одномолярном растворе серной кислоты, титан насыщен водородом электрохимическим методом в одномолярном растворе серной кислоты в течение 6 часов при силе тока 200 мА/см^2 . После

насыщения металлов водородом были измерены спектры термостимулированного газовыделения (ТСГВ) при линейном нагреве со скоростью $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

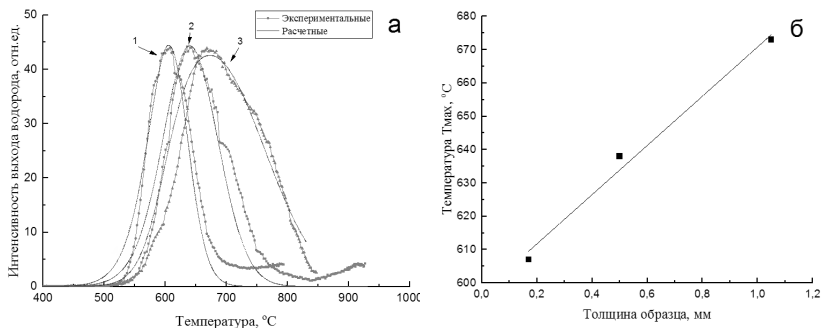


Рис. 1а. Экспериментальные результаты и расчетные зависимости по термостимулированному газовыделению водорода из пластинок титана различной толщины (1 - $d=0,17$ мм, $T_{\text{max}}=607\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - $d=0,50$ мм, $T_{\text{max}}=638\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 - $d=1,05$ мм, $T_{\text{max}}=673\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Рис. 1б. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца титана.

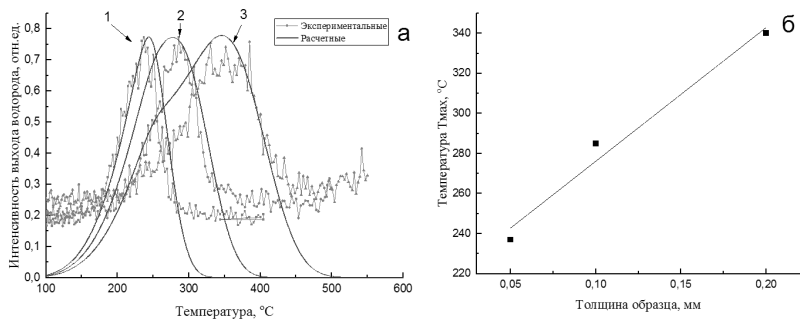


Рис. 2а. Экспериментальные результаты и расчетные зависимости по термостимулированному газовыделению водорода из пластинок никеля различной толщины (1 - $d=0,05$ мм, $T_{\text{max}}=237\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - $d=0,10$ мм, $T_{\text{max}}=285\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 - $d=0,20$ мм, $T_{\text{max}}=340\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Рис. 2б. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца никеля.

Экспериментальная установка [4] состоит из вакуумной системы, блока программируемого нагрева и измерительного on line комплекса. Вакуумная система обеспечивает безмасляную откачку и получение предельного вакуума 10^{-7} Па. Температура образцов определялась с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Спектры термостимулированной десорбции водорода из образцов регистрировались квадрупольным масс-спектрометром MX-7304.

На рис. 1а и рис. 2а показаны экспериментальные и расчетные зависимости для термостимулированного газовой выделения водорода из пластинок титана и никеля различной толщины.

Модель. Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии [3]:

$$\begin{cases} \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \\ D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)}\right) \end{cases}$$

Где T_0 - исходная температура образца, β - скорость нагрева (град/с), k - постоянная Больцмана, D_0 - предэкспоненциальный фактор, E_a - энергия активации диффузии.

Для титана с учетом процессов диффузии и рекомбинации атомов водорода на поверхности можно позволять описание кривых ТСГВ при граничном условии:

$$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp 2K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n^{\frac{4}{3}}\left(\pm \frac{d}{2}, t\right)$$

Где $E_{рек}$ - энергия активации диффузионной рекомбинации, K_0 - предэкспоненциальный фактор, $n(\pm d/2, t)$ - концентрация водорода на поверхности.

При моделировании диффузионную рекомбинацию водорода на поверхности и десорбцию образованной молекулы водорода с поверхности:

$$\begin{aligned} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= -J_H \sigma_2 N_1, \quad J_H = v_{диф} n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \\ \frac{dN_1}{dt} &= -J_H \sigma_1 N - 2KN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} &= KN_1^2(t) - v_{-3}N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 &= N_0 \\ J_{H_2} &= v_{-3}N_2(t) \end{aligned}$$

Где $v_{диф}$ - скорость диффузионного выхода водорода из объема на поверхность, σ_1 - сечение захвата, N_1 - концентрация атомов водорода на поверхности, N_2 - концентрация молекул водорода на поверхности, N_0 - полное число мест адсорбции, N - концентрация свободных мест на поверхности, K - скорость диффузионной

(Лэнгмюра-Хиншеллуда) рекомбинации атомов Н на поверхности, v_3 скорость десорбции молекулы водорода с поверхности.

При численном расчете используется метод конечных разностей, разработана программа на основе MATLAB. Полученные расчетные результаты для титана и никеля представлены на рис. 1 (а) и рис. 2 (а). Используемые параметры при моделировании представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры для описания кривых ТСГВ титана и никеля

Ti	$D_0, 10^3 \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{эВ}$	$E_k, \text{эВ}$	K_0
	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
Ni	$D_0, 10^3 \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{эВ}$	$E_k, \text{эВ}$	$K_0, \text{см}^2/\text{с}$
	7,2	0,5	0,32	10^{-3}
	$\sigma_1, \text{см}^2$	$E_1, \text{эВ}$	$E_3, \text{эВ}$	$v_{30}, \text{с}^{-1}$
	$2,3 \cdot 10^{-13}$	0,35	0,41	$2,5 \cdot 10^8$

Заключение. Проведены экспериментальные исследования и моделирование процессов термостимулированного газовыделения водорода из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов титана и никеля. Для титана стадиями, лимитирующими выход водорода являются диффузия и диффузионная рекомбинация атомов водорода на поверхности. Для никеля при моделировании учтены диффузионные процессы выхода водорода на поверхность и кинетические процессы захвата, рекомбинации атомов водорода на поверхности и десорбции образовавшихся молекул водорода с поверхности в вакуум.

1. R.Kirchheim A.Pundt 25-Hydrogen in Metals Physical Metallurgy (Fifth Edition) 2014, Pages 2597-2705
2. Mostafa Dehghani Mobarakea Pooya Jafarib MohammadIranic Preparation of Pd-based membranes on Pd/TiO2 modified NaX/PSS substrate for hydrogen separation: Design and optimization Microporous and Mesoporous Materials Volume 226, 15 May 2016, Pages 369-377
3. Tyurin, Y.I., Sypchenko, V.S., Nikitenkov, N.N., Zhang, H., Chernov, I.P. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(36), pp. 20223-20238.
4. Н.Н. Никитенков, А. М. Хашхаш, И. А. Шулепов, В. Д. Хоружий, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, Е. Н. Кудрявцева. Приборы и техника эксперимента, 2009, № 6, с. 1–6.

**ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ:
СИНЕРГЕТИКА И КОМБИНАТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ
CLUSTER FORMATION UNDER ION SPUTTERING: SYNERGETICS AND
COMBINATORIC MECHANISM**

С.Е.Максимов¹, Б.Л.Оксенгендлер¹, Х.Б.Ашуров¹, Н.Ю.Тураев¹, Ш.Т.Хожиев^{1,2}
S.E.Maksimov¹, B.L.Oksengendler¹, Kh.B.Ashurov¹, N.Yu. Turaev¹, Sh.T. Khozhiev^{1,2}

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

²*Институт биоорганической химии имени А.С.Садыкова Академии Наук Республики
Узбекистан; проспект Мирзо Улугбека, 83, 100125 Ташкент.*

This work provides a qualitative theoretical description of the mechanism of formation of heteronuclear clusters under ion sputtering within the framework of the synergetic concepts, taking into account the combinatorial nature of the process.

Развитие современных ионных технологий характеризуется всё более широким использованием пучков полиатомных молекулярных и кластерных частиц различного размера и стехиометрического состава в многочисленных практических приложениях. Ионное распыление имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, однако природа процессов их образования при ионной бомбардировке всё ещё остаётся неясной, а существующие теоретические модели объясняют только отдельные стороны явления. Значительный интерес в этой области представляет предложенный в [1] комбинаторный механизм образования гетероядерных кластерных ионов, учитывающий, в частности, процессы их мономолекулярного распада. С использованием механизма комбинаторного синтеза были качественно описаны процессы образования молекулярных кластеров $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ [1], V_nO_m^- [2], Si_n^+ [3] и Si_nO_m^+ [4], а также формирование энергоспектров $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$ [5], что свидетельствует о перспективности данного подхода. Вместе с тем, несмотря на успешное использование комбинаторного механизма, область его применимости ограничена лишь заряженными частицами; кроме того, ряд допущений, лежащих в его основе, существенно ограничивает его практическое применение.

Целью настоящей работы является качественное теоретическое описание механизма образования гетероядерных кластеров при ионном распылении в рамках

синергетических представлений [6], но с учётом комбинаторного характера процесса, отмеченного в [1].

Использованный в [6] метод мастер-уравнения, столь успешный в случае небольшого числа компонентов квазихимического процесса, в техническом отношении резко усложняется при большем числе измерений. В нашем случае гетероядерных кластеров, где будут как минимум три компонента (X , Y и XY), эта задача решается, но на данный момент для существующих экспериментальных данных это вряд ли целесообразно. В этой связи представляется гораздо важнее рассмотреть принципиальную схему совокупности квазихимических реакций, причём в весьма мощном и общем формализме термодинамики необратимых процессов открытых систем с выраженной неравновесностью, чтобы выявить пути возможной самоорганизации (уменьшения энтропии). Для этого изучают следующие базовые элементы системы:

- все процессы описываются совокупностью химических реакций, по крайней мере одна из которых – автокаталитическая;
- кроме того, эта реакция должна быть необратимой (существенно неравновесной).

Выделим следующие положения:

- 1) Пусть имеет место $i \gg 1$ химических реакций, моделирующих процесс.
- 2) Пусть «узким горлом» является автокаталитическая реакция, причём необратимая (обратной реакции нет):



причём сами X и Y - это компоненты системы $X_n Y_m$. Далее, есть реакции до $i=j$ и после $i>j$, т.е. (1) – промежуточная, но самая медленная реакция.

Используется условие устойчивости химической системы, где идёт множество реакций ($i \gg 1$). Оно имеет вид [7]:

$$\delta_x \sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1} \delta v_i * \delta A_i \quad (2)$$

Здесь величина $\delta_x \sigma$ называется избыточной продукцией энтропии при флуктуации в системе компонента X [7], $\delta_x v$ – флуктуации скорости всех реакций, A_i – химическое сродство реакции. Мы оставляем только одну реакцию из всей их последовательности. Этого достаточно [7], чтобы общее явление было синергетическим.

Проанализируем знак правой части (2) при флуктуации δX компонента X в реакции (1) (необратимый автокатализ). Имеем:

$$v \sim X^* Y; \quad A \sim \ln \frac{Y}{X} \quad (3)$$

Тогда

$$\delta v \sim (\delta X)^* Y; \quad \delta A = \delta \left[\ln \frac{Y}{X} \right] = -\frac{Y}{X} \delta X \quad (3)$$

Таким образом

$$\delta v \delta A \sim -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0 \quad (4)$$

Отрицательность означает неустойчивость исходного состояния по отношению к флуктуации компоненты X , т.е. δX . Поэтому из условия (2)

$$\delta_x \sigma < 0. \quad (5)$$

Это означает, что избыток прироста энтропии отрицателен, т.е. имеет место упорядочение. Далее, упорядочение всегда ведёт к отклонению от Пуассоновского распределения [7]. Таким образом, если реакция (2) является «узким горлом», а остальные более быстрые реакции зависимы, то наблюдаемый характер распределения будет иметь вид, отличный от распределения Пуассона, что для интенсивностей выходов распыленных гетероядерных кластеров наблюдается экспериментально.

- [1] N. Kh. Dzhemilev, J. Surf. Invest. 6(4) (2012) 654.
- [2] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. 8(2) (2014) 254.
- [3] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. 9(2) (2015) 400.
- [4] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. 11(3) (2017) 490.
- [5] N.Kh. Dzhemilev, S.E. Maksimov, Sh.T. Khozhiev, J. Surf. Invest. 8(5) (2014) 1063.
- [6] S.E. Maksimov, B.L. Oksengendler, N.Yu. Turaev, J. Surf. Invest. 7(2) (2013) 333.
- [7] Г.Николис, И.Р.Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: «Мир». 1979.

Ultra-low impact energy sputtering using Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry

* A. Merkulov

*IMEC, 75 Kapeldreef, 3001 Leuven, Belgium

Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (D-SIMS) is a mature surface analysis technique. Its development was mainly fueled by semiconductor industry, where it is one of the key characterization tools for R&D and for failure analysis. Development of the ultra-shallow junction formation technology for modern semi-conductor devices requires state-of-the-art SIMS equipment and methodology capable of measuring in-depth distribution within the first few nanometers of the surface. At such scale, the SIMS technique can be used to monitor in-depth distributions of dopants, provided that SIMS profiles can be measured with depth resolution better than 1 nm/dec. This can be achieved only by using ions with ultra-low energy impact energy (<150 eV). In such case most of the sputtering transient region spreads over the native oxide layer and therefore SIMS can offer accurate and reproducible depth profiling in Si only if data quantification carefully takes into account this oxide layer presence. The quantification formalism is established for steady state sputtering condition in SIMS experiments. Resulting quantification is Si matrix density dependent, because the relative sensitivity ratio to Si is always used by SIMS formalist. The first nanometer quantification when steady state sputtering is not reached is challenged using an empirical transient function component accounting the sub-surface layer stoichiometry and surface oxidation ramp depending on sputtering conditions.

In order to face with this analytical challenge, an EXLIE technique (Extra-Low-Impact-Energy) has been developed which gives access to sub-nm depth resolution. EXLIE combines ultra-low (sub 200 eV) profiling energy and data-reduction algorithm. The data reduction model is based on the existing knowledge of fundamental effects occurring in the beginning of sputtering and impacting the measurements of near-surface dopant depth distribution. Improving the knowledge about native oxide properties and low energy sputtering ions interaction with the surface in early state of sputtering is mandatory even for empirical model refinement.

Latest developments in plasma ion sources (inductively coupled plasma - ICP, electron cyclotron resonance - ECR) allow to form high density ion beam of gaseous species to cover a multitude of SIMS analytical recipes for most of elements of periodic table. Most of the gases can be ionized by high frequency ion source layout, creating an infinite SIMS recipes development possibility. Whilst Oxygen is used with RF-plasma ion source the ion beam can be filtered allowing to sputter with O^+ , O^- , or O_2^+ to create different recipes. The ion species distribution in the beam is defined by plasma parameters and can be optimized to achieve different effects, notably surface oxidation or surface charge effect dissipation. The ultra-low impact energy with Oxygen is however limited application due to excessive surface oxidation and possible surface chemical processes not well understood. Main accent of this research at ultra-low impact energy sputtering is a primary species selection which might help to understand the surface chemistry in early state of sputtering. Different gases and their combination in the sputtering beam are investigated (N_2 , O_2 , Xe, Ar) in a sense to provide easy data interpretation layout and produce a much-needed information on partially oxidized surface chemistry in the early state of Silicon sputtering.

**РАСПЫЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ПОТОКОМ ОБРАТНО
РАСSEЯННЫХ ЛЕГКИХ АТОМОВ
SPUTTERING OF A TUNGSTEN SURFACE BY A STREAM OF
BACKSCATTERED LIGHT ATOMS**

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: dmeluzova@gmail.com

A model of knocking out surface atoms by a stream of backscattered particles is proposed, which makes it possible to construct a scaling for sputtering threshold of tungsten due to sputtering by various light ions. Sputtering yields and their angular dependences were calculated for Ne-W and Be-W cases using molecular dynamics.

Для анализа данных о распылении вольфрама легкими атомами предложена модель выбивания поверхностных атомов потоком обратно рассеянных частиц (BSS – Back Scattering Sputtering). Рассмотрим рассеяние частицы массой M_1 на частице верхнего слоя твердого тела с массой M_2 . Введем систему координат, направив ось x по направлению проекции скорости налетающей частицы на поверхность твердого тела, а ось z – перпендикулярно. Пучок частиц облучает площадку на поверхности с размерами $d \times d$, где d – среднее расстояние между атомами поверхности, для случая W $d=2.48 \text{ \AA}$. Введем вектор \mathbf{R} , соединяющий точку вылета частицы из предпоследнего слоя (координаты $(0,0,0)$) и положение облучаемого атома вольфрама (x_1, y_1, d) . Координата x_1 меняется в пределах $(d \cdot \sin\theta - d/2, d \cdot \sin\theta + d/2)$, а координата y_1 – в пределах $(-d/2, d/2)$.

Вектор скорости \mathbf{v} имеет компоненты $(v \cdot \sin\theta, 0, v \cdot \cos\theta)$. Используя векторное произведение векторов, получаем положение вектора $\mathbf{N} = [\mathbf{v} \times \mathbf{R}]$, перпендикулярного плоскости рассеяния. Величина вектора $N = v \cdot R \cdot \sin\alpha$, где v и R – модули соответствующих векторов, а α – угол между векторами. Значение прицельного параметра ρ можно определить из соотношения $\rho = R \cdot \sin\alpha = N/v$. С помощью известных формул классической механики можно рассчитать значение угла рассеяния χ в системе центра масс, соответствующее рассеянию при параметре удара ρ . Как известно, покоящаяся до столкновения частица с массой M_2 , вылетает под углом $\theta_2 = (\pi/2 - \chi/2)$ в плоскости рассеяния. Введем нормализованные вектора $\mathbf{e}_1 = 1/v \mathbf{V}$, $\mathbf{e}_2 = 1/(\rho v) \mathbf{N}$ и вектор

$\mathbf{e}_3 = [\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2]$. Частица отдачи после рассеяния имеет компоненту скорости $v_2 \cdot \cos\theta_2$ вдоль вектора \mathbf{e}_1 и компоненту $v_2 \cdot \sin\theta_2$ вдоль вектора \mathbf{e}_3 . Таким образом, компонента скорости частицы отдачи вдоль оси z может быть вычислена по формуле: $v_{2z} = v_2 \cdot \cos\theta_2 \cdot e_{1z} + v_2 \cdot \sin\theta_2 \cdot e_{3z}$.

Используя соотношения $\theta_2 = (\pi/2 - \chi/2)$, $e_{1z} = \cos\theta$, получаем

$$v_{2z} = v_2 \cdot \sin(\chi/2) \cdot \cos\theta + \cos(\chi/2) \cdot \sin\theta \cdot e_{2y}.$$

Величина v_2 связаны со скоростью соударения v соотношением $v_2 = 2M_1 \cdot v / (M_1 + M_2) \cdot \sin(\chi/2)$

При лобовом ударе частица массой M_1 передает частицы массой M_2 энергию равную

$$E_{th} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right) > E_s, \quad (1)$$

где χ - угол рассеяния в СЦМ, E_s – энергия сублимации. При $\chi = \chi_{th}$ $E_{th} = E_s$. Для распыления материала компонента энергии, переданная атому вольфрама вдоль оси z , должна превышать энергию сублимации E_s , равную 8.45 eV для вольфрама. Как видно из этой формулы, при лобовом соударении легкая частица передает атому вольфрама малую часть своей энергии, и пороговые энергии составляют для случая Ne-W $E_{th} = 24$ eV, для случая Be-W $E_{th} = 48$ eV. Таким образом, рассчитав энергетическое и угловое распределение обратно рассеявшихся первичных частиц и сканируя пучком по площадке упомянутой ранее, можно отобрать число случаев, когда соударение передает энергию атому материала вдоль оси Z , превышающую энергию сублимации. Нормируя число распыленных атомов на число первоначально падающих частиц, получаем коэффициент распыления.

Частицы с энергией меньше порога не вносят вклад в распыление. Средняя энергия обратно рассеянных частиц, вносящих вклад в распыление, составляет примерно 50-60% от начальной энергии бомбардирующих частиц, что приводит к соответствующему сдвигу порога распыления.

Учитывая тот факт, что в распыление может вносить вклад несколько поверхностных слоев вольфрама следует учесть фактор R/d , где R – проективный пробег, а d – среднее расстояние между слоями вольфрама. На рис. 1 приведено сопоставление расчетного значения коэффициента распыления по указанной модели с экспериментом и расчетом методом МД. Имеется неплохое согласие. Преимущество данной модели – возможность оценки коэффициента распыления без трудоемких расчетов. Модель неприменима при распылении материала ионами с массой, сравнимой с массой атомов мишени, когда существенна роль каскадных процессов, и

распыления под малыми углами, когда нужно учитывать взаимодействие налетающей частицы с совокупностью атомов мишени.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распыления вольфрама ионами D, He, Be, Ne. Для Be использованы расчетные данные (MD), в остальных случаях - экспериментальные. Шкала энергий нормирована на величины пороговой энергии. Для нормирования по абсолютной шкале использован коэффициент $K = \sigma(\chi_{th})/d^2$ при $E/E_{th} = 4$. Здесь $\sigma(\chi_{th})$ – сечение рассеяния на угол, больший χ_{th} . Коэффициент K можно трактовать как вероятность выбивания атома вольфрама потоком обратно рассеянных частиц.

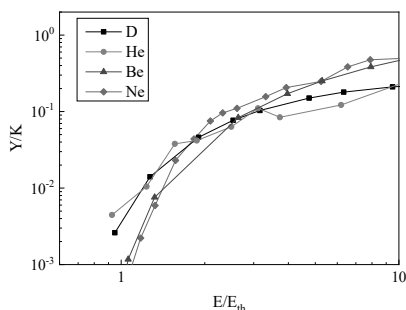


Рис. 1. Поведение коэффициента распыления вольфрама различными легкими ионами в приведенных координатах.

Как видно, из рисунка 2, предложенная модель неплохо описывает поведение коэффициентов распыления в пороговой области. Обращает на себя внимание практически совпадение кривых для ионов близких масс. Имеется возможность экстраполяции данных на неизученные случаи.

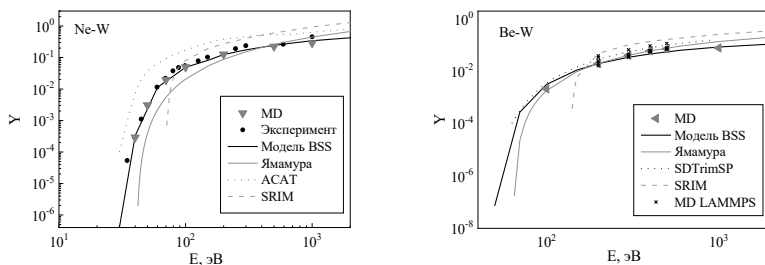


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления вольфрама от энергии бомбардирующих ионов (а) неона, (б) бериллия. Помимо результатов расчёта методом MD и с помощью модели BSS приведены результаты независимых расчётов и измерений.

Треугольниками на рис. 2 показаны результаты нашего расчета методом молекулярной динамики (MD). Видно хорошее согласие с экспериментальными данными для случая Ne-W. Также приведен расчет, с помощью, предложенной нами модели обратного распыления (BSS). Расчет по формуле Ямамуры [1,2] дает заниженные значения коэффициента распыления и порога распыления. Программа ACAT [3] занижает порог распыления и завышает величину коэффициента распыления в области малых энергий. Программа SRIM [4] завышает величину порога распыления.

Точные данные о распылении вольфрама атомами бериллия представляют большой интерес для термоядерных исследований, но экспериментальные данные о коэффициентах распыления в литературе отсутствуют. Рассчитанные нами для комбинации Be-W коэффициенты распыления в зависимости от энергии налетающих частиц представлены на рис. 1b. Имеется хорошее согласие наших данных с расчётами методом молекулярной динамики программой LAMMPS из [5]. Также приведен расчет программой SDTrimSP из работы [6].

Для системы Ne-W нами также была рассчитана зависимость коэффициента распыления от угла падения при бомбардировке ионами с начальной энергией 200 eV и 1 keV. Имеется хорошее согласие с расчетами Экштайна [7] с использованием программы TrimSP. Аналогичные зависимости получены также для бомбардировки вольфрама бериллием. В данном случае в литературе данные для сравнения отсутствуют. Зависимость для обоих исследованных систем имеет пик, который приходится на величину угла в интервале 60-80° от нормали, что находится в согласии с теоретическими представлениями о характере данной зависимости [1,2].

1. Yamamura Y., Tawara H. // At. Data Nucl. Data Tables 1996. V. 62. P. 149.
2. Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N. Angular dependence of sputtering yields of monatomic solids. IPPJ-AM report 26. Nagoya. 1983.
3. Nakamura H., Saito S., Ito A.M. // J. Adv. Simulat. Sci. Eng. 2016. V. 3. P. 165.
4. Ziegler J.F., Biersack J.P., SRIM - <http://www.srim.org>.
5. Yang X., Hassanein A. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 293. P. 187.
6. Brezinsek S. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 11-21.
7. Eckstein W. Sputtering, Reflection and Range Values for Plasma Edge Codes. IPP report 9/117. Garching. 1998.

**ФОРМИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ,
ЭМИТИРОВАННЫХ С ПОВЕРХНОСТИ Ni (100) И НАБЛЮДАЕМЫХ
В МАЛОМ ТЕЛЕСНОМ УГЛЕ**

**THE FORMATION OF ENERGY DISTRIBUTION OF ATOMS EJECTED FROM
Ni (100) SURFACE AND OBSERVED IN SMALL SPATIAL ANGLE**

А.И. Мусин¹, В.Н. Самойлов²

A.I. Musin¹, V.N. Samoilov²

¹Московский государственный областной университет, Москва, Россия

²Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail:

samoilov@polly.phys.msu.ru

The formation of sputtered atoms signal during ejection from the surface of Ni (100) face is investigated using our MD codes. Atoms are splitted into three groups (*proper*, *focused* and *overfocused*). Atoms overfocused into selected spatial angle have initial ejection energy between 13 and 21 eV and are divided into two subgroups. The subgroups differ one from another in initial azimuthal angle and mechanisms of surface atom scattering.

Глубокий фундаментальный анализ распыления монокристаллов требует выяснения особенностей и механизмов формирования распределений распыленных атомов по углам и энергии. Для этого 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 (100) 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

перефокусированные атомы, рассеянные на дальнем атоме линзы. Эффект перефокусировки, на основе которого было произведена такая классификация, был обнаружен в [1, 2] и исследован в ряде работ, например, в [3].

В работах [4, 5] было показано, что в экспериментах с высоким разрешением одновременно по углам и энергии становится принципиально возможным выделение двух отдельных максимумов, один из которых соответствует фокусированным атомам, а другой – перефокусированным. Для этих двух групп атомов необходимо выявить такие различия и особенности вылета, которые могут повлиять на 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 энергетического распределения распыленных атомов, наблюдаемых в малом телесном угле.

В расчетах атом выбивался из узла на поверхности с энергией E_0 под углами ϑ_0 (отсчитывался от нормали к поверхности) и φ_0 ($\varphi_0 = 90^\circ$ соответствует направлению $\langle 010 \rangle$ на линзу из двух ближайших атомов поверхности). Начальная энергия E_0 изменялась от 0.5 эВ до 100 эВ с шагом 0.01 эВ. Шаг по φ_0 составлял 0.5° , шаг по $\cos \vartheta_0$ составлял $1/450$. Моделировался вылет атомов с функцией распределения по начальным углам и энергии $F_0(E_0, \cos \vartheta_0) = \cos \vartheta_0 / E_0^2$. Была использована модель классической молекулярной динамики. Учитывалось одновременное взаимодействие эмитируемого атома с 20 ближайшими атомами поверхности. После вылета атом испытывал преломление на плоском потенциальной барьере высотой $E_b = 4.435$ эВ, соответствующей энергии связи никеля.

Используя наши алгоритмы, мы разделили все распыленные атомы на фокусированные и перефокусированные и нашли такие телесные углы, в которых наблюдаются атомы обеих групп. Для дальнейшего, более глубокого анализа был выбран один из них, соответствующий интервалам углов φ [$76.5^\circ, 79.5^\circ$] и ϑ [$49.9^\circ, 51.5^\circ$].

На рис. 1 представлен график распределения по начальной энергии E_0 эмитированных атомов, наблюдаемых в выбранном телесном угле. Из графика отчетливо видно, что энергия фокусированных атомов при вылете из узла составляет ~ 5 -9 эВ, а начальная энергия перефокусированных атомов выше (~ 13 -21 эВ). Перефокусированные атомы можно разделить на две подгруппы по начальной энергии: от 13 до 17 эВ и от 17 до 21 эВ.

На рис. 2 показан вклад этих подгрупп перефокусированных атомов в распределе-

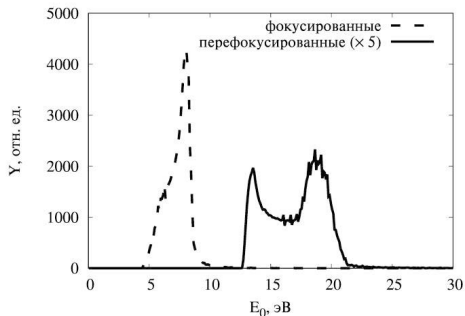


Рис. 1. Распределение фокусированных и перефокусированных атомов, наблюдаемых в интервале углов φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°], по начальной энергии E_0 .

ние эмитированных атомов по энергии E . Для анализа механизмов вылета фокусированных атомов и атомов подгрупп перефокусированных атомов были построены распределения эмитированных атомов по $1 - \cos \vartheta_0$ и φ_0 (рис. 3). В распределении по $1 - \cos \vartheta_0$ (рис. 3 слева) различаются три максимума: левый, соответствующий фокусированным атомам, вылетающим близко к нормали к поверхности ($\vartheta_0 < \vartheta$) и за счет преломления на плоском потенциальном барьере наблюдаемым в интервале ϑ [49.9°, 51.5°]; средний, соответствующий фокусированным сильно блокированным атомам ($\vartheta_0 > \vartheta$); и правый, соответствующий перефокусированным сильно блокированным атомам ($\vartheta_0 > \vartheta$) обеих подгрупп. Почти все перефокусированные атомы вылетают под углами $\vartheta_0 \approx 70^\circ$ и являются сильно блокированными.

Далее было показано, что две подгруппы перефокусированных атомов отличаю-

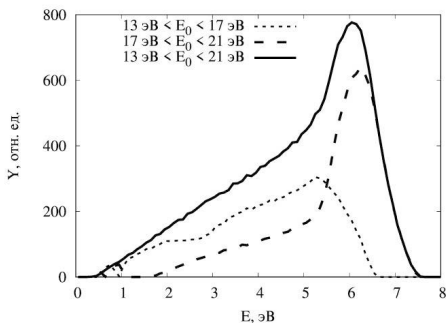


Рис. 2. Вклад подгрупп перефокусированных атомов с различной начальной энергией E_0

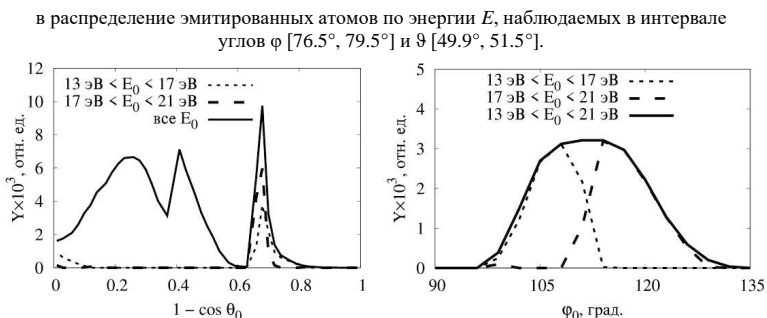


Рис. 3. Распределения эмитированных атомов, наблюдаемых в интервале углов φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°], по $1 - \cos \theta_0$ (слева) и φ_0 (справа).

ся друг от друга начальными азимутальными углами вылета φ_0 (рис. 3 справа). Перефокусированные атомы с начальной энергией E_0 от 17 до 21 эВ вылетают под начальными азимутальными углами φ_0 ближе к дальнему атому линзы. Таким образом, эти атомы в процессе эмиссии разворачиваются на больший угол и теряют больше энергии. Визуальный анализ траекторий отдельных атомов этой подгруппы в пакете VMD показал, что энергия теряется при рассеянии не только на дальнем атоме линзы, но и на атоме, находящемся непосредственно за линзой. Перефокусированные атомы с начальной энергией E_0 от 13 до 17 эВ вылетают под начальными азимутальными углами φ_0 ближе к центру линзы. Поэтому эти атомы в процессе эмиссии разворачиваются на меньший угол и теряют меньше энергии.

Перефокусированные атомы образуют отдельные максимумы в энергетическом распределении эмитированных атомов и могут быть выделены в экспериментах с разрешением по углам и энергии отдельно от фокусированных и “собственных” атомов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [6].

- [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. Анянзева, Известия РАН. Сер. физ. 80 (2016) 122.
- [5] В.Н. Самойлов, А.И. Мусин, Известия РАН. Сер. физ. 82 (2018) 171.

- [6] Vl. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko, P. Shvets, S. Sobolev, I. Sidorov, K. Stefanov, Vad. Voevodin, S. Zhumatiy, *Supercomputing Frontiers and Innovations* 6 (2019) 4.

**УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПЫЛЕНИЯ РЕШЕТКИ ИЗ
ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕЙ
ANGULAR DEPENDENCE OF THE SPUTTERING COEFFICIENT OF A LATTICE
OF PARALLEL CYLINDRICAL RODS**

Надирадзе А.Б., Стручалин Д.В
Nadiradze A.B., Struchalin D.V.

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Moscow Aviation Institute (National Research University)*

An analytical angular dependence for the sputtering coefficient of a lattice of parallel cylindrical rods is presented. It is shown that up to the angle of grating closure, this dependence coincides with the Zygmund theory, and at large angles of incidence it reaches a maximum and falls to zero.

Сетчатые поверхности (СП) широко применяются в аэрокосмической технике, например, в качестве теплоизоляционных материалов или материалов рефлекторов антенн. Для определения характеристик распыления СП обычно применяют сложные численные методы. В данном докладе предлагается простейшая аналитическая модель, позволяющая оценить коэффициент распыления СП по доступной информации о плотности плетения, не прибегая к построению сложных геометрических моделей и проведению численных расчетов.

Рассмотрим воздействие моноэнергетического потока ионов на плоскую решетку, образованную множеством параллельных цилиндрических стержней диаметра d , отстоящих друг от друга на расстоянии b (рис. 1).

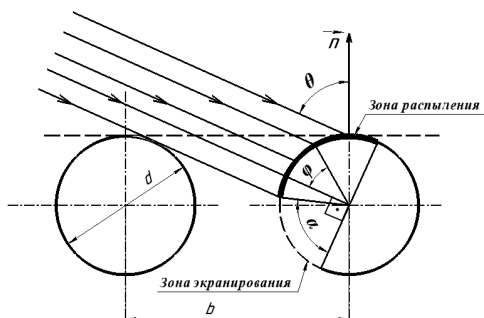


Рисунок 1 – Решетка из параллельных цилиндрических стержней

Основным геометрическим параметром такой решетки является «индекс» решетки $p = \frac{d}{b}$, причем $b \geq d$, $0 < p \leq 1$. Поверхность, проходящая через верхние точки стержней (показана пунктиром), образует эквивалентную поверхность решетки как единого геометрического элемента, а перпендикуляр к этой поверхности является внешней нормалью к поверхности решетки. Вектор скорости частиц находится в плоскости, перпендикулярной осям стержней.

Частица, попадающая на поверхность решетки под углом θ к вектору внешней нормали, либо попадает в стержни, либо проходит в щель между ними. При нормальном падении ($\theta = 0$) вероятность столкновения частицы со стержнями равна p , а коэффициент пропускания решетки $T = 1 - p$.

По мере увеличения θ «видимый» зазор между стержнями уменьшается и в какой-то момент полностью пропадает. Угол θ_{lim} , при котором это происходит, называют углом закрытия решетки. Схема определения θ_{lim} приведена на рис. 2.

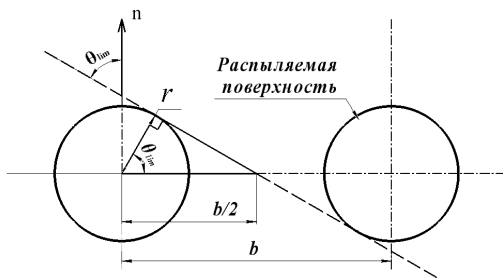


Рисунок 2 – Схема определения угла закрытия решетки

Из рисунка 2 следует, что

$$\theta_{lim} = \arccos(p).$$

При дальнейшем увеличении θ решетка полностью непроницаема для потока, а стержни частично затеяют друг друга. Легко убедиться, что зависимость коэффициента пропускания решетки от угла падения частиц определяется соотношением:

$$T(\theta) = \begin{cases} 1 - p \cdot \cos^{-1}\theta, & \theta < \theta_{lim} \\ 0, & \theta \geq \theta_{lim} \end{cases}$$

Коэффициент распыления решетки S определим, как отношение потока частиц, распыленных с поверхности стержней $N_{расп.}$, к потоку частиц, падающих на поверхность решетки $N_{пад.}$:

$$S = \frac{N_{расп.}}{N_{пад.}}$$

Поток падающих частиц

$$N_{\text{пад.}} = nv \cdot l \cdot b \cdot \cos\theta,$$

где nv – плотность потока падающих частиц; где l – длина стержней.

При $\theta < \theta_{lim}$ затенения стержней не происходит и поток частиц распыления

$$N_{\text{расп.}} = nv \cdot l \cdot \frac{d}{2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} Y(|\varphi|) \cos\varphi d\varphi,$$

где φ – азимутальный угол точки падения частиц на поверхность стержней (см. рис. 1);

$Y(|\varphi|)$ – коэффициент распыления материала стержней при угле падения, равном $|\varphi|$.

При $\theta \geq \theta_{lim}$ начинается затенение стержней и поток частиц распыления постепенно уменьшается. Для получения зависимости $N_{\text{расп.}}(\theta)$ введем функцию затенения потока распыленных частиц:

$$\Phi(\alpha) = \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{\frac{\alpha}{2}} Y(|\varphi|) \cos\varphi d\varphi,$$

где угол затенения

$$\alpha(\theta) = \arccos\left(\frac{2}{p} \cos\theta - 1\right), \theta \geq \theta_{lim}.$$

Графики зависимости $\alpha(\theta)$ для различных значений p приведены на рисунке 3.

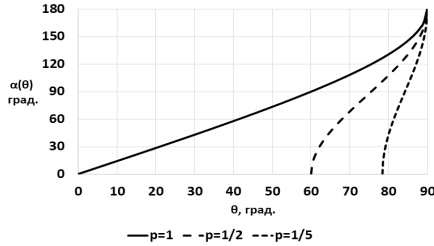


Рисунок 3 – Зависимость $\alpha(\theta)$ при различных значениях p

При $\theta \geq \theta_{lim}$ находим, что $N_{\text{расп.}}(\theta) = nv \cdot l \cdot \frac{d}{2} (\Phi_0 - \Phi(\alpha))$, где $\Phi_0 = \Phi(\pi)$, а коэффициент распыления решетки

$$S(\theta) = \begin{cases} \frac{p \cdot \Phi_0}{2 \cos\theta}, & \theta < \theta_{lim} \\ \frac{p \cdot \Phi_0 - \Phi(\alpha)}{2 \cos\theta}, & \theta \geq \theta_{lim} \end{cases}.$$

Соответственно, для безразмерного коэффициента распыления $\bar{S}(\theta) = S(\theta)/S(0)$ получаем:

$$\bar{S}(\theta) = \begin{cases} \cos^{-1}\theta, & \theta < \theta_{lim} \\ \cos^{-1}\theta \cdot (1 - \bar{\Phi}(\alpha)), & \theta \geq \theta_{lim} \end{cases},$$

где $\bar{\Phi}(\alpha) = \Phi(\alpha)/\Phi_0$ – степень затенения.

Поскольку вид функций $\bar{\Phi}(\alpha)$ и $\bar{S}(\theta)$ зависит от вида функции $\bar{Y}(\varphi)$, для дальнейшего обсуждения зададимся зависимостью $\bar{Y}(\varphi)$ по формуле Вэя [1] с параметрами $a/\alpha = 1.75$ и $\beta/\alpha = 0.83$, $\varphi_{opt} = 60^\circ$, $\bar{Y}(\varphi_{opt}) = 1.6$. Соответствующие ей зависимости $\bar{\Phi}(\alpha)$ и $\bar{S}(\theta)$ для различных значений p приведены на рисунке 4.

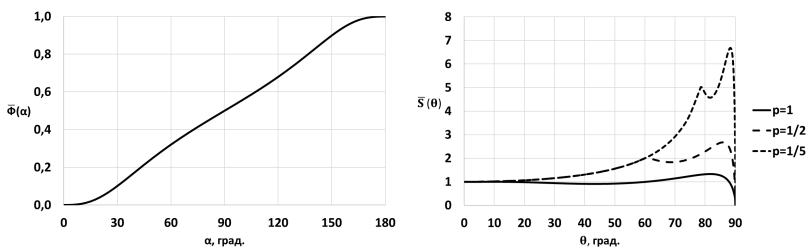


Рисунок 4 – Зависимости $\bar{\Phi}(\alpha)$ и $\bar{S}(\theta)$ при различных значениях p

Анализ полученных кривых показывает, что при $\theta < \theta_{lim}$ зависимость $\bar{S}(\theta)$ решетки соответствует теории Зигмунда [2]. При $\theta \geq \theta_{lim}$ начинает сказываться затенение и темп роста $\bar{S}(\theta)$ падает. При $\theta = \theta_{lim}$ значение $\bar{S}(\theta) = 1/p$. Максимум $\bar{S}(\theta)$ достигается при $\theta > \theta_{lim}$. При скользящих углах падения $\bar{S}(\theta)$ быстро падает и достигает нулевого значения при $\theta = \frac{\pi}{2}$. Для решеток малой плотности ($p \ll 1$) максимальное значение коэффициента распыления $\max\{\bar{S}(\theta)\} \gg 1$. Коэффициент распыления непроницаемой решетки ($p = 1$) слабо зависит от угла падения частиц.

Таким образом, рассмотренная выше модель цилиндров позволила получить аналитическое соотношение для угловой зависимости коэффициента распыления и выявить некоторые важные закономерности.

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с результатами численных расчетов реальных СП [3].

[1] Qiangmin Wei, Kun-Dar Li, Jie Lian and LuminWang «Angular dependence of sputtering yield of amorphous and polycrystalline materials», J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 2008.

[2] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физ.распыление одноэлементных твердых тел. Пер. с англ./Под ред. Р.Бериша - М.:Мир, 1984.

[3] Балашов С.В. и др. Расчет характеристик распыления сетчатых поверхностей при воздействии на них плазменных струй электроракетных двигателей // Тезисы докладов XXI Международной конференции по Вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), 24-31 мая 2019 г. Алушта, Крым, с. 718-720.

**РАСПЫЛЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТО ВОЛЬФРАМА ИОНАМИ Ar⁺
НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ**

**LOW-ENERGY ION SPUTTERING OF ULTRAFINE GRAINED TUNGSTEN BY
Ar⁺ IONS**

К.С. Назаров¹, Р.Х. Хисамов¹, Р.Р. Тимиряев^{1,2}, Р.Р. Мулюков^{1,2,3}
K.S. Nazarov¹, R.Kh. Khisamov¹, R.R. Timiryayev^{1,2}, R.R. Mulyukov^{1,2,3}

¹ *Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences,
39 Khalturin st., Ufa, Russia, e-mail: ksnazarov@rambler.ru;*

² *Ufa State Petroleum Technological University, 1 Kosmonavtov st., Ufa, Russia*
³ *Bashkir State University, 32 Validi st., Ufa, Russia*

It has been shown that the relief on the ultrafine graine tungsten differs substantially from the relief on the coarse-grained tungsten, formed in result ion sputtering by argon ion. Sputtering of the surface of ultrafine-grained tungsten occurs more evenly than coarse-grained tungsten. It is assumed that the forming surface on ultrafine graine tungsten will be more resistant to sputtering than of the coarse-graine counterparts.

Актуальность исследования распыления вольфрама связана с использованием этого материала для изготовления обращенных к плазме элементов разрабатываемых термоядерных реакторов. Такое применение вольфрама обуславливается его физическими свойствами: низкий коэффициент распыления, высокая температура плавления и высокая теплопроводность. Обращенные к плазме элементы вследствие бомбардировки ионами подвержены эрозии и модификации поверхности, что может снизить ресурс реактора. Эрозия обращенных к плазме элементов, а также развивающийся эрозионный рельеф и попадание распыленных частиц в плазму могут способствовать увеличению излучательных потерь и к уменьшению рабочего цикла разряда. В то же время, известно, что на процесс эрозии и на развивающийся эрозионный рельеф существенное влияние оказывает объемная структура материала. Также формирование нано- и ультрамелкозернистой структуры способно повысить радиационную стойкость материалов. Однако для вольфрама исследований влияния объемной структуры на процесс распыления и развития эрозионного рельефа не было проведено.

В представленной работе приведены результаты экспериментов по ионному распылению ультрамелкозернистого вольфрама, полученного деформационным методом. Целью данных экспериментов было выявление различий в развитии эрозионного рельефа вследствие ионной бомбардировки вольфрама с ультрамелкозернистой и крупнозернистой структурой.

В экспериментах был использован вольфрам марки ВА чистотой 99,95%. Ультрамелкозернистую структуру формировали с помощью интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением на плоских наковальнях Бриджмена. Диаметр наковален составлял 10 мм, прикладываемое давление 6 ГПа и количество оборотов наковален – 3 при скорости 2 об/мин. В результате была получена фрагментированная структура с размерами фрагментов менее 1 мкм. В качестве материала сравнения использовали крупнозернистый вольфрам той же марки в состоянии поставки, с размером зерна около 200 мкм. Ионное распыление проводили на ионно-полировальной системе Gatan model 691. Мишенями служили образцы диаметром 4 мм и толщиной 0,35 мм. Поверхность образцов предварительно подвергали механической полировке. Распыление проводили ионами аргона с энергией 5 кэВ по нормали к плоскости образца. Флюенс составлял порядка 10^{19} - 10^{20} ион/см². Поверхность образцов до и после ионного распыления исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Tescan Mira 3 LHM.

Из изображений кратеров, образовавшихся в результате ионного распыления, видно, что поверхность ультрамелкозернистого вольфрама (Рис. 1. а) распылилась более равномерно чем поверхность крупнозернистого вольфрама (Рис. 1. б).

При большем увеличении (Рис. 1. в) на поверхности ультрамелкозернистого вольфрама виден эрозионный рельефы состоящий из равномерно распределенные практически однородных выступов микронной и субмикронной размерности. На крупнозернистом вольфраме (Рис. 1. г) виден неоднородный рельеф состоящий из выступов имеющий значительный разброс размерностей: от субмикронной до нескольких десятков микрон. По мнению авторов, формирование такого эрозионного рельефа на поверхности ультрамелкозернистого вольфрама обусловлено малым размером зерен, неравновесным состоянием границ зерен и большой плотностью линейных дефектов в материале. Значение плотности дислокаций для материалов, подвергнутых деформации может составлять 10^{11} - 10^{12} см⁻², а для крупнозернистого отожженного материала плотность дислокаций составляет около 10^4 см⁻². Известно, что линейные дефекты являются основным стоком точечных дефектов, в частности этим обусловлена радиационная стойкость и устойчивость к распылению ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов, полученных с помощью интенсивной пластической деформации.

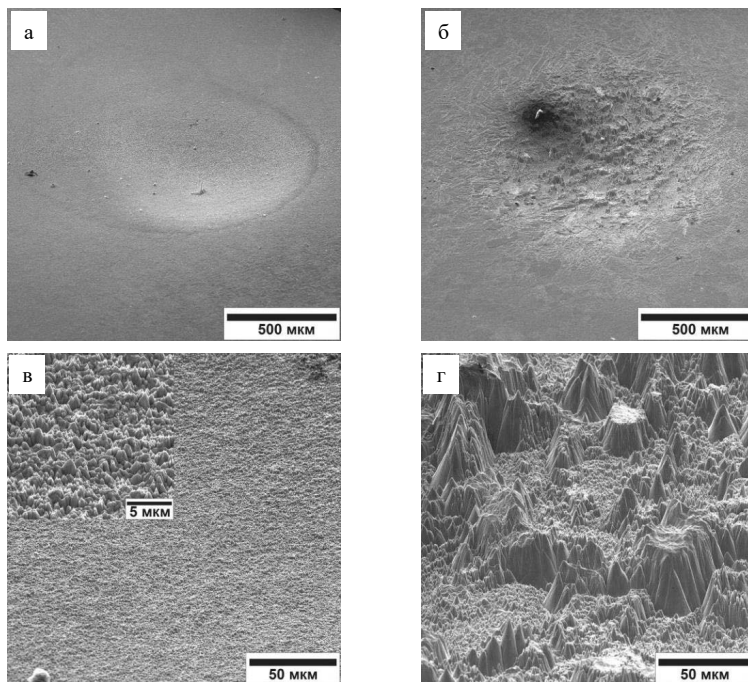


Рис.1. SEM изображение эрозионного рельефа на поверхности вольфрама: слева – ультрамелкозернистый образец, справа – крупнозернистый образец

Формирование на начальном этапе ионного распыления эрозионного рельефа на ультрамелкозернистом вольфраме, состоящего из равномерно распределенных и однородных выступов субмикронной размерности способствует быстрому достижению и поддержанию стационарности процесса ионного распыления. Ожидается, что, в связи с геометрическими особенностями образовавшейся поверхности она будет более устойчива к распылению. В то же время рельеф, формирующийся на поверхности крупнозернистого вольфрама по мере распыления будет способствовать нестационарности процесса распыления из-за ярко выраженной селективности распыления зерен с различной кристаллографической ориентацией.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН.

Электронномикроскопические исследования выполнены на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

Определение поверхностной энергии межатомной связи для моделирования распыления бинарных материалов ионами галлия методом Монте-Карло
Determination of the surface binding energy for sputtering simulation of binary materials by gallium ions using Monte Carlo method

О.В. Подорожный, 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@miec.ru

Simulations of gallium focused ion beam bombardment of silicon carbide and silicon dioxide are performed in binary collision approximation. The surface binding energy model considering the tetrahedral bonding structure between target atoms and the formation of gallium precipitates was implemented. Optimal values of interatomic binding energies were found based on the experimental data.

Применение метода фокусированного ионного пучка (ФИП) для прецизионного формирования микро- и наноструктур требует детального изучения механизмов взаимодействия ускоренных ионов с атомами вещества. Одним из наиболее эффективных и широко используемых способов для таких исследований является компьютерное моделирование на основе метода Монте-Карло.

Важным параметром, влияющим на корректность результатов проводимых расчётов, является поверхностная энергия связи между атомами. При моделировании ее значения обычно определяются матрицей, размерность которой зависит от количества участвующих во взаимодействии сортов атомов. Так, при рассмотрении распыления моноатомных и бинарных веществ она имеет размерность 2×2 и 3×3 соответственно. При увеличении числа элементов в материале подложки определение энергий связи их атомов между собой и с имплантированными ионами пучка становится все более трудоемким и стандартные подходы не всегда позволяют достичь удовлетворительного результата [1].

В данной работе проводилось систематическое исследование влияния выбора значений поверхностной энергии связи на результаты моделирования взаимодействия ионов галлия Ga^+ с энергией 30 кэВ с карбидом кремния SiC и термическим оксидом кремния SiO_2 . Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными, полученными на основе сформированных методом ФИП углублений.

Для корректного описания распыления бинарного вещества, например SiC , ионным пучком, необходимо вычисление энергий связей U_{Si} , U_{C} и U_{Ga} атомов Si, C и Ga. В использованном для расчетов пакете SDTrimSP [1] эти энергии находятся на основе, так называемой, непрерывной модели (continuous variation model – CVM):

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

$$U_{\text{C}} = U_{\text{C-Si}}C_{\text{Si}} + U_{\text{C-C}}C_{\text{C}} + U_{\text{C-Ga}}C_{\text{Ga}}, \quad (2)$$

$$U_{\text{Ga}} = U_{\text{Ga-Si}}C_{\text{Si}} + U_{\text{Ga-C}}C_{\text{C}} + U_{\text{Ga-Ga}}C_{\text{Ga}}, \quad (3)$$

где C_{Si} , C_{C} , C_{Ga} – концентрации атомов Si, C и Ga, $U_{\text{Si-Si}}$, $U_{\text{C-C}}$ и $U_{\text{Ga-Ga}}$ – поверхностные энергии связи Si, C, Ga в химически чистых веществах, а, например, $U_{\text{Si-C}}$ – энергия связи атомов кремния, окружённых атомами углерода.

Поскольку рассматриваемые бинарные материалы имеют тетраэдрическую структуру, для нахождения значений матрицы энергий связи использовалось обобщение ранее предложенной для монокристаллического кремния дискретно-непрерывной (discrete-continuous variation model – DCVM) модели расчёта [2]. Эффективность ее использования определяется двумя факторами: слабым химическим взаимодействием атомов пучка и образца, а также образованием преципитатов имплантированных атомов пучка в матрице подложки. Выполнение этих условий обуславливается низким пределом растворимости галлия в кремнии и в углероде, а также выявлением преципитатов Ga при исследовании структуры облученного материала методом просвечивающей электронной микроскопии [3].

Из экспериментальных данных следует, что преобладающим типом связи как в кристаллическом, так и в аморфизованном при ионной бомбардировке SiC, является взаимодействие между атомами Si и C [4]. Данное свойство материала позволяет в качестве упрощающего предположения ввести эффективную энергию U_{SiC} , а влияние атомов Ga, приводящее к ослаблению взаимодействия между атомами Si и C, учитывать функцией $\alpha(C_{\text{Si}}, C_{\text{C}})$. Считая также, что распыление Ga происходит только из преципитатов, для U_{Si} , U_{C} , U_{Ga} получим

$$U_{\text{Si}} = \alpha(C_{\text{Si}}, C_{\text{C}})U_{\text{SiC}}, \quad U_{\text{C}} = \alpha(C_{\text{Si}}, C_{\text{C}})U_{\text{SiC}}, \quad U_{\text{Ga}} = U_{\text{Ga-Ga}}, \quad (4)$$

где предполагается, что $\alpha(C_{\text{Si}}, C_{\text{C}}) \leq 1$ имеет одинаковый вид для U_{Si} и U_{C} .

Раскладывая функцию $\alpha(C_{\text{Si}}, C_{\text{C}})$ в ряд в окрестности точки $C_{\text{Si}} = C_{\text{C}} = C_0 = 0.5$ имеем

$$\alpha(C_{\text{Si}}, C_{\text{C}}) = 1 - \alpha_{\text{Si}}(C_0 - C_{\text{Si}}) - \alpha_{\text{C}}(C_0 - C_{\text{C}}),$$

где были введены обозначения $\alpha_{\text{Si}} = \partial\alpha/\partial C_{\text{Si}}|_{C_0}$, $\alpha_{\text{C}} = \partial\alpha/\partial C_{\text{C}}|_{C_0}$, причем для простоты дальнейших вычислений принималось, что $\alpha_{\text{Si}} = \alpha_{\text{C}} = \alpha_1$. После проведения преобразований для энергии связи атомов кремния и углерода при распылении карбида кремния ускоренными ионами галлия можно получить следующие выражения:

$$U_{\text{Si}} = U_{\text{SiC}} C_{\text{Si,C}} + (1 - \alpha_1) U_{\text{SiC}} C_{\text{Ga}}, \quad (5)$$

$$U_{\text{C}} = U_{\text{SiC}} C_{\text{Si,C}} + (1 - \alpha_1) U_{\text{SiC}} C_{\text{Ga}}, \quad (6)$$

где $C_{\text{Si,C}} = C_{\text{Si}} + C_{\text{C}}$ – суммарная концентрация Si и C, C_{Ga} – концентрация имплантированного в подложку Ga, а $0 \leq \alpha_1 \leq 1$ – параметр, характеризующий размер преципитатов Ga, причём случай $\alpha_1 = 0$ соответствует образованию атомами галлия отдельной фазы, а $\alpha_1 = 1$ – равномерному перемешиванию атомов галлия и мишени.

В предложенном подходе подлежат определению две величины: U_{SiC} и α_1 . Для нахождения их оптимальных значений выполнялось моделирование в пакете SDTrimSP с варьированием U_{SiC} и α_1 в пределах 0.5 - 10 эВ и 0 - 1.0 соответственно. Для каждой пары значений переменных рассчитывались коэффициент распыления Y и пиковая концентрация C_{Ga} имплантированного Ga, которые сравнивались с экспериментальными данными при помощи R -фактора, определяемого выражением

$$R = \frac{(Y - Y_{\text{exp}})^2}{Y_{\text{exp}}^2} + \frac{(C_{\text{Ga}} - C_{\text{Ga exp}})^2}{C_{\text{Ga exp}}^2}, \quad (7)$$

где $Y_{\text{exp}} = 2.1$ [5], $C_{\text{Ga exp}} = 25$ ат.%.

По полученным данным в пакете Matlab была построена двумерная карта распределения величины R , представленная на Рис.1а. Пунктирными окружностями указаны положения минимумов функции R , а оптимальные значения параметров приведены в таблице 1. Им соответствовали значения $Y = 2.57$, $C_{\text{Ga}} = 30.3$ ат.%.

Таблица 1. Результаты моделирования с использованием различных моделей

	DCVM			CVM	
	U , эВ	α_1	R	U , эВ	R
SiC	5	1	0.09	6	0.39
SiO ₂	3.5	0.85	0.026	3.65	0.068

Аналогичные (5, 6) выражения были получены для SiO₂ и был выполнен поиск оптимальных значений U_{SiO} и α_1 с использованием $Y_{\text{exp}} = 3.1$, $C_{\text{Ga exp}} = 27$ ат.% в выражении (7). Полученные результаты представлены на Рис.1б и в таблице 1. Минимуму R соответствовали значения $Y = 3.28$, $C_{\text{Ga}} = 31.1$ ат.%

Для сравнения в таблице 1 приведены значения U_{SiC} и U_{SiO} , применяемые для вычислений в рамках CVM, найденные как среднее арифметическое энергий связи химически чистых веществ. Видно, что для SiO₂ оба подхода практически

эквивалентны, а в случае SiC использование DCVM позволяет улучшить результат моделирования. Полученное значение энергии связи между Si и O близко к найденному на основе моделирования с использованием эмпирического потенциала [6]. Отметим, что дополнительный расчет с использованием SVM, в котором варьировалось три параметра $U_{\text{Si-Si}}$, $U_{\text{C-C}}$, $U_{\text{Si-C}} = U_{\text{C-Si}}$, а энергия связи Ga с другими атомами принималась равной нулю, обеспечил лишь незначительное уменьшение величины R для SiC по сравнению с приведенным в таблице значением $R = 0.09$.

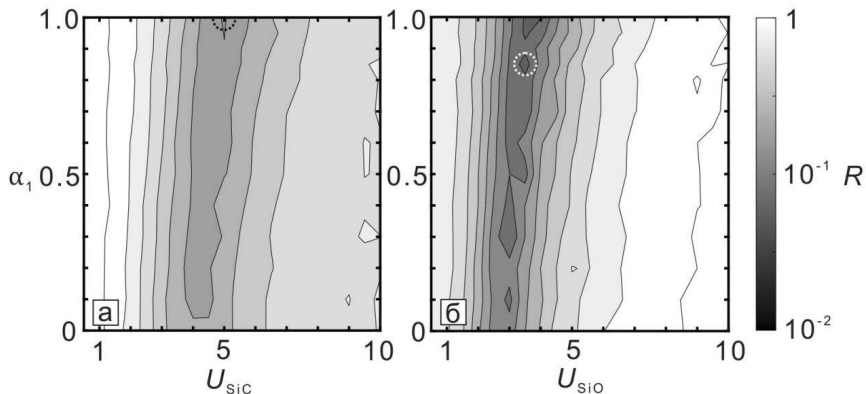


Рис.1 Двумерные карты вариаций величины R в случае распыления SiC (а) и SiO₂ (б).

Таким образом, в работе показано, что предложенная модель расчета поверхностной энергии связи атомов позволяет достичь лучших результатов моделирования распыления галлиевым фокусированным ионным пучком бинарных материалов, таких как SiC и SiO₂, по сравнению со стандартными способами, реализованными в программном пакете SDTrimSP.

1. A. Mutzke, R. Schneider, W. Eckstein, R. Dohmen, K. Schmid, U. V. Toussaint, G. Badelow, SDTrimSP Version 5.05, 2015.
2. N.I. Borgardt, A.V. Rumyantsev, R.L. Volkov, Y.A. Chaplygin, Mater. Res. Express 5 (2018) 025905.
3. F. Stumpf, A.A. Abu Quba, P. Singer, M. Rumler, N. Cherkashin, S. Schamm- Chardon, R. Cours, M. Rommel, J. Appl. Phys. 123 (2018) 125104.
4. W. Jiang, Y. Zhang, M. H. Engelhard, W. J. Weber, G. J. Exarhos, J. Lian, R. C. Ewing, J. Appl. Phys. 101 (2007) 023524.

5. S.K.P. Veerapandian, S. Beuer, M. Rumler, F. Stumpf, K. Thomas, L. Pillatsch, J. Michler, L. Frey, M. Rommel, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 365 (2015) 44.
6. H. Ohta, S. Hamaguchi, J.Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 2373-2381.

**Угловая зависимость коэффициента распыления диоксида кремния при
воздействии фокусированного пучка ионов галлия**
**Sputtering yield angular dependence in gallium focused ion beam milling
of silicon dioxide**

А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков
A.V. Rumyantsev, N.I. Borgardt, R.L. Volkov

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

Sputtering yield angular dependence of silicon dioxide is obtained experimentally as well as adopting Monte Carlo simulations. The acquired data is utilized for the ion beam induced topography simulation using the level set method. Good agreement between simulated and experimentally fabricated structures is achieved.

Фокусированный ионный пучок (ФИП) является хорошо зарекомендовавшим себя методом наноструктурирования поверхности различных материалов. Его дальнейшее развитие требует усовершенствования подходов для моделирования эволюции рельефа образца при воздействии ионов и расширения круга веществ, для которых возможно такое моделирование. Хотя ФИП широко применяется для обработки бинарных материалов, таких как SiC, Si₃N₄ и SiO₂, моделирование их распыления, осложняется отсутствием экспериментальных данных по основным закономерностям, необходимым для расчета.

Особенный интерес представляет моделирование распыления диоксида кремния SiO₂ в связи с приложениями ФИП для модификации интегральных микросхем, изготовлении наноструктур и создании устройств фотоники. При этом для адекватного моделирования углублений с высоким аспектным отношением в расчетах должны учитываться угловая зависимость коэффициента распыления и эффект переосаждения. Эти факторы существенно зависят от материала подложки и усложняют получение заданного профиля рельефа.

В данной работе угловая зависимость коэффициента распыления SiO₂ ионами галлия с энергией 30 кэВ была найдена экспериментально и определена на основе расчетов методом Монте-Карло. Показано, что использование метода функций уровня для моделирования эволюции поверхности с помощью выявленных закономерностей позволяет получить хорошее согласие профилей сечений экспериментально изготовленных структур с результатами моделирования.

Эксперименты проводились на электронно-ионном микроскопе Helios Nanolab 650 при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка $I = 900$ пА. В качестве подложки использовался термический диоксид кремния SiO_2 .

Определение угловой зависимости коэффициента распыления является стандартной процедурой, подробно описанной для кремния в [1]. В данной работе применялся вариант подхода [1], в котором сканирование пучка выполнялось по прямоугольному шаблону размером 3×3 мкм² и варьировался угол падения пучка. Доза ионов при нормальном падении составляла приблизительно $D_0 = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻². Для экспериментов с углами падения, превышающими 60°, образец закреплялся на столик с наклоненной на 45° поверхностью. На сформированные углубления осаждался защитный слой, состоящий из наночастиц платины в аморфном углероде (Pt+a-C), и приготавливались их поперечные сечения. Значения их глубины $H(\theta)$, определенные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), пересчитывались в величины коэффициента распыления с использованием формулы $Y(\theta) = H(\theta)n/D(\theta)$, где n – атомная плотность материала подложки и $D(\theta) = D_0 \cos \theta$. Атомная плотность термического SiO_2 принималась равной $n = 6.9 \cdot 10^{22}$ см⁻³.

Полученная зависимость $Y(\theta)$ представлена на Рис. 1. Поля ошибок соответствуют погрешности в определении угла, равной 0.5°. Установлено, что при

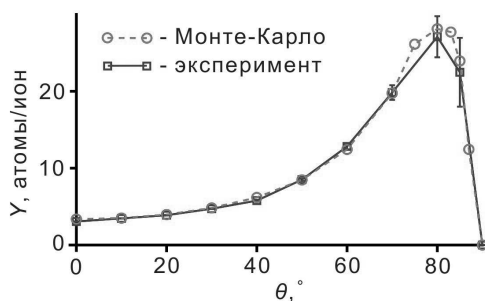


Рис.1 Угловая зависимость коэффициента распыления SiO_2 , полученная экспериментально (квадраты) и путем моделирования методом Монте-Карло (кружки).

углах падения примерно от 40° до 70° на облучаемой поверхности формируется ярко выраженный рельеф в виде ряби.

Найденные значения $Y(\theta)$ были использованы для сравнения с результатами моделирования ионной бомбардировки методом Монте-Карло в приближении бинарных столкновений. Вычисления проводились с использованием пакета SDTrimSP [2], оптимизированного для расчета процесса распыления. Из Рис. 1 видно, что расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными, несмотря на формирование самоорганизующегося рельефа поверхности.

Для тестирования угловой зависимости коэффициента распыления диоксида кремния для всех значений θ выполнялись численные расчеты формирования структур методом функций уровня [3]. Его главным преимуществом является автоматическая перестройка поверхности при возникновении топологических дефектов, например самопересечений, а недостатком – высокие требования к объему оперативной памяти.

Основной идеей метода функций уровня является неявное задание изучаемой поверхности $S(x, y, t)$ как нулевого уровня вспомогательной функции $\Phi(x, y, z, t)$, временная эволюция которой определяется специальным 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 нормали. Значение $V_N(\vec{r}, t)$ определялось на основе потоков падающих и распыленных частиц. Для их расчета применялось явное представление поверхности в виде треугольной сетки, создаваемой методом шагающих кубов на каждом временном шаге.

Для описания потока падающих ионов использовалось известное представление плотности тока пучка в виде суммы двух гауссовых функций с экспериментально найденными параметрами $\sigma_1 = 53$ нм, $\sigma_2 = 136$ нм, $w = 0.08$ [4]. Для учета эффекта переосаждения угловое распределение распыленных атомов $f(\alpha)$ описывалось законом $f(\alpha) \sim \cos^n \alpha$, где α – угол между рассматриваемым направлением и нормалью к поверхности. Следуя [5], было выбрано значение $n = 1$.

Для сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными моделировались и создавались структуры с наиболее сложной для вычислений формой [5, 6], получаемой за 1 цикл сканирования пучка по шаблону. Размер углублений и одинаковый шаг пучка в двух ортогональных направлениях составлял 1×1 мкм² и 38.5 нм соответственно. Значения времени остановки равнялись 0.8 мс и 1.0 мс. Поперечные сечения структур изучались методом РЭМ при ускоряющем напряжении 1 кВ.

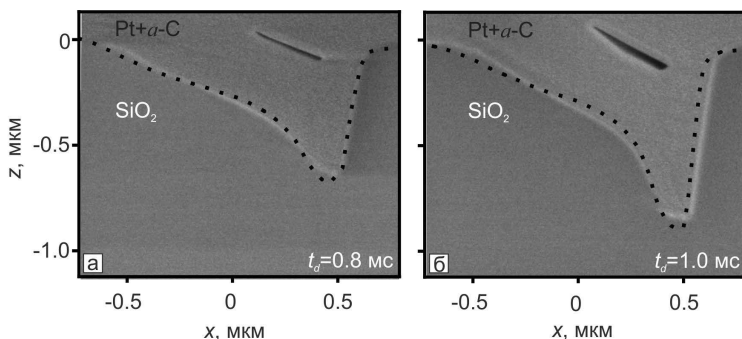


Рис.2 РЭМ-изображения поперечных сечений тестовых структур, изготовленных при времени остановки пучка 0.8 мс (а) и 1.0 мс (б), с наложенными расчетными профилями.

РЭМ-изображения поперечных сечений полученных структур, имеющих характерную ассиметричную форму, с наложенными расчетными профилями представлены на Рис. 2а, б, и демонстрируют хорошее согласие результатов моделирования и эксперимента. Отметим, что аспектное отношение рассматриваемых углублений остается достаточно низким, и, как следствие, эффекты распыления поверхности отраженными ионами и вторичного распыления переосажденного материала достаточно малы, и форма структур в основном определяется угловой зависимостью коэффициента распыления.

Таким образом, в работе показано, что найденная угловая зависимость коэффициента распыления диоксида кремния позволяет получать количественное согласие результатов моделирования эволюции его поверхности при воздействии фокусированного пучка ионов галлия с экспериментальными данными.

1. В.И. Бачурин, И.В. Журавлев, Д.Э. Пухов, А.С. Рудый, С.Г. Симакин, М.А. Смирнова, А.Б. Чурилов, Поверхность. 8 (2020) 34.
2. Н. Hofsäss, K. Zhang, A. Mutzke, Appl. Surf. Sci. 310 (2014) 134.
3. F. Gibou, R. Fedkiw, S. Osher, J. Comput. Phys. 353 (2018) 82.
4. A.V. Rumyantsev, N.I. Borgardt, J. Vac. Sci. Technol. 36 (2018), 061802.
5. Н.В. Kim, G. Hobler, A. Steiger, A. Lugstein, E. Bertagnolli, Nanotechnology 18 (2007), 245303.
6. Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков, А.В. Румянцев, Ю.А. Чаплыгин Письма в ЖТФ 41 (2015) 97.

Термостимулированная десорбция из титана, сплаве циркония Zr-1%Nb и тонкопленочных системы Ti/Zr-1%Nb

Thermally stimulated desorption from titanium, Zr-1% Nb zirconium alloy and Ti / Zr-1% Nb thin film system

В.С. Сыпченко, Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин, Ле Чжан

V.S. Sypchenko, N.N. Nikitenkov, Yu.I. Tyurin, Le Zhang

Томский политехнический университет, 63405, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: sypchenko@tpu.ru

The paper presents the research results on the interaction of hydrogen with commercially pure titanium VT1-0, zirconium alloy and the Ti/Zr-1%Nb system. The Ti/Zr-1%Nb system was obtained by plasma ion-immersion implantation of titanium into a Zr-1%Nb zirconium alloy. X-ray diffraction patterns of Ti/Zr-1%Nb system before and after saturation with hydrogen are presented. In the temperature spectra of thermally stimulated desorption, temperature peaks corresponding to the decomposition of the titanium and zirconium hydrides after prolonged saturation of the samples with hydrogen were found.

Титан и цирконий, а также их сплавы широко используются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности [1]. Проникновение и накопление водорода в изделиях этих металлов приводит к изменению их физико-химических и эксплуатационные свойства и, в конечном итоге, водородная хрупкость и разрушение. Степень таких изменений зависит от состояния водорода в материале. Определение количества, распределения и состояние накопленного водорода при различных методах очистки необходимо для развития методы предотвращения водородного охрупчивания. В литературе имеется много работ, посвященных изучению данной проблеме. В настоящей работе представлены результаты по взаимодействию водорода с титаном и сплавом циркония, а также взаимодействия водорода с системой Ti/Zr-1%Nb.

Материалом исследования являлся сплав циркония Э110 (Zr-1%Nb) и технически чистый титан марки ВТ1-0. Для получения системы Ti/Zr-1%Nb, производилась плазменная ионно-иммерсионная имплантация (ПИИИ) титана в сплав Zr-1%Nb на установке «Радуга-спектр» отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета [2]. Режим имплантации титана в сплав циркония и ионной очистки представлен в таблице 1. Глубина проникновения ионов титана в сплав Zr-1%Nb составляет ~ 130 нм для 3-5 мин. Насыщение образцов водородом производилось электролитическим методом, в качестве электролита использовался 1М водный раствор серной кислоты. Насыщение осуществлялось при плотности тока $j = 0,56 \text{ A/cm}^2$.

Таблица 1. Параметры очистки образцов и ПИИИ.

Параметры	Ток в разряде, А	Давление, Па	Потенциал смещения на образце, В	Ar, %	N ₂ , %	Время, мин
Ионная очистка	50 (тлеющий)	0,15	1500	100	0	3
ПИИИ	70 (дуговой)	0,15	1500	100	0	5, 15, 30

Выход водорода исследовался метом термостимулированного газовыделения (ТСГВ) (более известного как метод ТСД) (скорость нагрева 1 °С/с) [1].

Массовое содержание водорода измеренные анализатором водорода RHEN 602. Определение фазового состава производилось с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Использовалось отражение 2 θ , угол падения лучей был равен 5°. Источником излучения служила медная трубка с длиной волны 0,15418 нм. На трубку подавалось напряжение 40 кВ, величина тока составляла 30 мА.

В недавней работе [1] исследовались особенности формирования температурного спектра выхода водорода при линейном нагреве в вакууме образцов металлов разных групп периодической системы. На основе предложенной в этой работе феноменологической модели ускоренной миграции водорода в условиях нагрева образцов было проведено компьютерное моделирование формирования спектров ТСГВ, которое привело к идентификации отдельных особенностей (пики) в этих спектрах. В частности, для ТДС из Ti и Zr были идентифицированы пики, связанные с диффузией несвязанного водорода из объема образца и связанного в гидридах водорода.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов до и после насыщения водородом. Концентрации водорода в каждом из образцов, измеренны анализатором водорода RHEN 602. Видно, что после ПИИИ титана до наводораживания обнаружены фазы α -Zr. Фазы α -Ti обнаружены только при имплантации в течение 15 мин при 500 В. Однако, фазы TiH не обнаружено ни в этом, ни в других случаях.

Фазы α -Ti не обнаружены в других образцах, возможно, из-за того, что титан находится в растворенном состоянии или чувствительность прибора не позволяет определить титан с полученными концентрациями в модифицированных образцах при данных режимах имплантации, несмотря на малоугловой режим съемки рентгенограмм (метод скользящего пучка). После насыщения водородом в исходном образце Zr-1%Nb и модифицированном в течение 5 мин при 1500 В обнаружены фазы гидроксида δ -Zr. Концентрация водорода в данных образцах наибольшая.

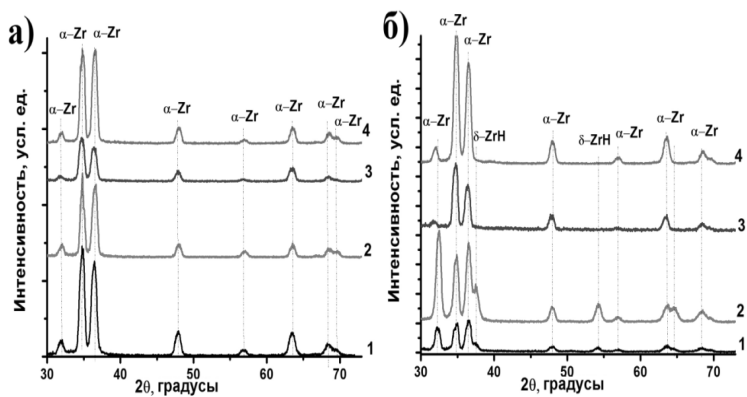


Рис. 1. Рентгенограммы до (а) и после (б) насыщения водородом, рентгенограммы 1 – исходный образец; 2–4 – после ПИИИ при смещении на образце 1500 В, в течение времени, мин: 2 – 5, 3 – 15, 4 – 30.

Из рис. 2 видно, что ТСГВ титана характерен пик при температуре 590 °С, аналогично и для сплава циркония Zr-1%Nb наблюдается 2 пика в области 685 °С, обусловленный диффузией несвязанного водорода, и 780 °С, связанный с разложением гидрида циркония. Спектре 1 был получен одновременным нагревом титана и сплава циркония, и тем самым получено два пика: при температуре 590 °С (титана), и при температурах 780 °С (сплава циркония Zr-1%Nb), пика, в области 780 °С, характерного для гидрида циркония не наблюдается. Стоит обратить внимание, что интенсивность пика водорода из гидрида титана выше чем из циркония.

На рис. 3 представлен данные по ТСГВ образцов системы Ti/Zr-1%Nb. При тех же скоростях нагрева положение максимальной интенсивности диффузионного пика водорода смещаются в область высоких температур $T = 760$ °С для титана и $T = 880$ °С для сплава циркония. Насыщение водородом производилось в том же режиме, что и данные на рисунке 1, но площадь исследуемых образцов была больше, в связи с этим интенсивность выхода водорода сравнивать на рисунках 1 и 2 не уместно.

Сопоставления спектры ТСГВ водорода из титана, циркония и системы Ti/Zr-1%Nb, представленных на рисунках 1 и 2, наблюдается присутствие особенностей. Во-первых, это наличие широкой «полочки» выхода водорода из гидрида титана, для которой характерен диапазон температур 700–820 °С, а вторая особенность – это наличие узкого и интенсивного пика циркония, расположенного в области 880 °С. В-третьих, сравнивая интенсивности пиков видно, что цирконий более интенсивно поглощает водород по сравнению с титаном.

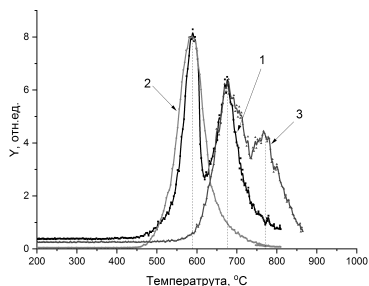


Рис. 2. Спектры ТСГВ водорода полученные из: 1– сплава Zr и Ti; 2 – Ti; 3 – сплава Zr.

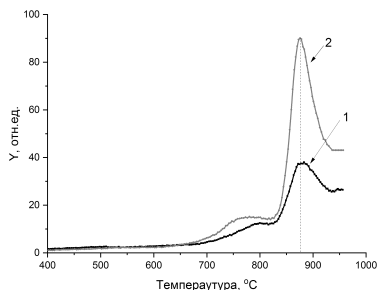


Рис. 3. Спектр ТСГВ водорода из системы Ti/Zr-1%Nb; 1 – исходный; 2 – после электролитического наводороживания.

На рис. 4 приведены спектры ТСГВ водорода из образцов системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ с разными концентрациями водорода. Видно, что во всех спектрах присутствуют две особенности (ступеньки или пики), одна из которых расположена в области 750–800 °C, другая – в области 850–900 °C. Таким образом, на основании полученных данных особенности были идентифицированы следующим образом. Левая (750–800 °C) – результат разложения гидрида титана, правая (850–900 °C) – результат разложения гидрида циркония. Из рисунка видно также, что интенсивность линии, связанной с гидридом, возрастает относительно линии, связанной с гидридом циркония, т. е. формирование гидрида титана происходит с большей скоростью.

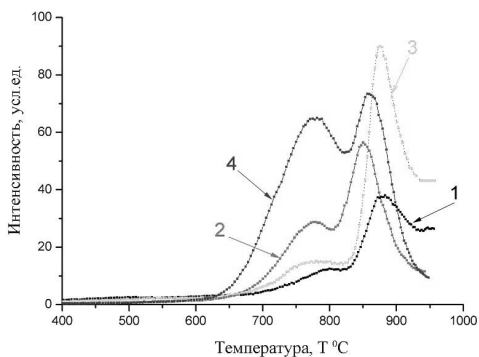


Рис. 4.– Спектры ТСГВ водорода из образцов системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$. Нумерация кривых: 1 – исходный. Насыщенные водородом до концентрации, ppm: 2 – 77.0, 3 – 141.7, 4 – 294.2.

1. Tyurin, Y.I., Nikitenkov, N.N., Zhang, H., V. S. Sypchenko, Chernov, I.P. // International Journal of Hydrogen Energy. Vol 44, 2019, P. 20223-20238
2. Zhang, L., Nikitenkov, N.N., Sutygina, A.N., Kashkarov, E.B., Sypchenko, V.S., Babihina, M.N. Journal of Surface Investigation. Vol 12, 2018, P.705-709

**ФОРМИРОВАНИЕ ГЛАДКОГО ПРОФИЛЯ КРАЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
ПЛЁНОК ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ
THE FORMATION OF EDGE WITH SMOOTHED PROFILE FOR EPITAXIAL
FERRITE-GARNET FILMS USING THE METHOD OF IONIC ETCHING**

О.А. Томилина, В.Н. Бержанский, С.В. Томилин, А.А. Сыров
O.A. Tomilina, V.N. Berzhansky, S.V. Tomilin, A.A. Syrov

*Кафедра экспериментальной физики, Физико-технический институт,
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
прсп. Вернадского 4, г. Симферополь, РФ Республика Крым, 295007,
e-mail: olga_tomilina@mail.ru;*

The paper presents the results of investigation of the possibility of forming a smooth edge profile of ferrite-garnet epitaxial films by ionic-plasma etching. It is shown that when a nonmagnetic dielectric mask with big thickness is applied, edge effects lead to the formation of an inhomogeneity of the plasma flow and the formation of a smooth edge of the film near the mask. It is shown experimentally that when the ferrite-garnet epitaxial film with a thickness of 160 nm is etching using a mask with a thickness of 500 μm it leads to the formation of a smooth profile of the film edge about 10 μm wide.

Для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля (порядка фТл) могут применяться эпитаксиальные плёнки феррит-гранатов, легированные редкоземельными элементами. Такие плёнки имеют монокристаллическую структуру и обладают высокой степенью структурного совершенства. Принцип использования таких плёнок основан на магнитооптическом эффекте Фарадея, при этом распределение намагниченности в плоскости плёнки позволяет не только фиксировать величину магнитного поля, но и визуализировать его распределение. Одним из ограничивающих факторов, лимитирующих скорость и эффективность динамического перемагничивания таких плёнок, является образование краевых доменов на боковых гранях плёнки. Такие краевые домены как бы «цепляются» за поверхностный дефект кристаллической решётки (т.е. боковую грань плёнки). Для снижения влияния краевых доменов профиль края плёнки стараются сделать максимально скруглённым.

В данной работе рассматривается возможность создания гладкого профиля края эпитаксиальных плёнок феррит-гранатов методом ионного травления. Ионное травление осуществляется на вакуумной установке «МВУ ТМ Плазма 06» (НИИ ТМ, Зеленоград) в плазме Ag при давлении 1 Па (остаточное давление атмосферных газов не хуже $5 \cdot 10^{-3}$ Па). В данной установке плазма генерируется за счёт тлеющего ВЧ-разряда (13.6 МГц). Травление поверхности образца происходит за счёт ВЧ-смещения на

предметный столик от независимого генератора (13.6 МГц). Общая схема установки для ионно-плазменного травления показана на рис. 1,а. При ионном травлении на поверхность плёнки накладывается «массивная» по толщине (порядка 500 мкм) маска из немагнитного диэлектрика (кварц, гадолиний-галлиевый гранат). Ионы аргона при взаимодействии с поверхностью диэлектрика создают наведённый положительный заряд, как показано на рис. 1,б. Краевые эффекты на границе маски (в том числе и полевое взаимодействие ионов Ar^+ с наведённым поверхностным зарядом) приводят к искривлению ионного потока и формированию градиента скорости травления. Таким образом, вблизи границы маски формируется край плёнки с гладким профилем.

Следует отметить, что искривление линий ионного тока приводит к уплотнению плазмы вблизи границы маски. В результате этого сразу за пределами гладкого края плёнки возникает углубление в подложке (по отношению к остальной части стравленной поверхности).

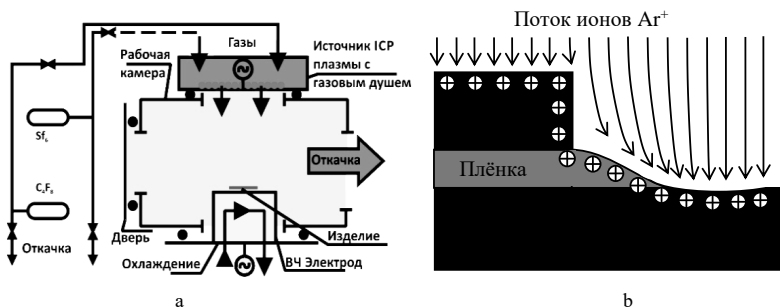


Рис. 1 – Схема эксперимента: а – принципиальная схема вакуумной установки «МВУ ТМ Плазма 06», б – схема формирования гладкого профиля края плёнки.

Fig. 1 – The scheme of experiment: а – principial scheme of vacuum machine “MVU TM Plasma 06”, б – scheme of formation of film edge with smoothed profile.

На рисунке 2 показаны снимки профиля края плёнки, сделанные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, на рис. 2,а показан снимок в белом свете, на рис. 2,б – при монохроматическом излучении с длиной волны $\lambda = 532$ нм, на рис. 2,с – увеличенный фрагмент рис. 2,б. Сдвиг интерференционных максимумов обусловлен геометрической разностью хода отражённых лучей и однозначно характеризует высоту профиля. На интерференционных снимках хорошо видно углубление в подложке за пределами гладкого края плёнки, образовавшееся за счёт искривления линий ионного потока вблизи края маски.

На рис. 2,d показан непосредственно гладкий профиль края плёнки, полученный из анализа интерференционной картины. Видно, что при использовании маски из гадолиний-галлиевого граната толщиной 500 мкм, для плёнки феррит-граната толщиной 160 нм ширина гладкого профиля травления составила порядка 10 мкм.

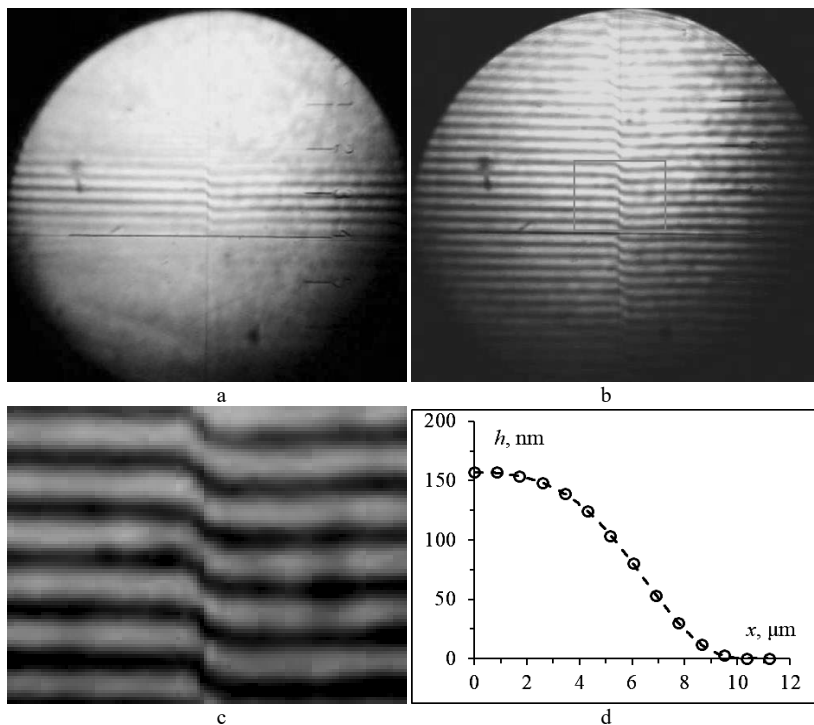


Рис. 2 – Результаты исследования профиля края плёнки после ионного травления с помощью микроинтерферометра МИИ-4: а – снимок интерференционной картины в белом свете, б – снимок интерференционной картины при монохроматическом излучении с длиной волны $\lambda = 532$ нм, в – увеличенный участок снимка на рис. б (отмечен контуром), d – профиль края плёнки.

Fig. 2 – The results of investigation of the film edge profile after ionic etching using the micro-interferometer МИИ-4: а – picture of interference pattern in normal light, б – picture of interference pattern in monochromatic irradiation with $\lambda = 532$ nm, в – zoom of area on picture б, d – film edge profile.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-72-20154.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd, Ni
SIMULATION OF THERMOSTIMULATED HYDROGEN RELEASE FROM
Ti, Zr, Pd, Ni**

Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, Ма Сяоле, Чжан Хунжу.
Y.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, V.S. Sypchenko, Xiaole Ma, Hongru Zhang.

ИЯТШ, Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Россия, 634050
zhanghongru1993@gmail.com

INTS, Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050
zhanghongru1993@gmail.com

Abstract. Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating ($1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) from Ti, Zr, Pd, Ni with various thicknesses ($0.05\div 1\text{ mm}$) was investigated. The models of hydrogen release were considering, taking into account the diffusion of hydrogen atoms to the surface and the formation and desorption of hydrogen molecules from the surface. Based on the models and experimental TSHR spectra, a program for simulating the hydrogen release process was developed.

1. Введение

Поведение водорода в металлах становится все более многоплановой междисциплинарной проблемой на стыке физики и химии твердого тела. В аспекте прикладных исследований при разработке накопителей водорода [1] важно изучить процессы диффузионного выхода атомарного водорода на поверхность и кинетические механизмы формирования и десорбции молекул водорода с поверхности, включая совместное решение диффузионных и кинетических уравнений [2-4]. В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода из Ti, Zr, Pd, Ni. Было проведено экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода на поверхность металлических образцов и кинетических процессов формирования и десорбции с поверхности в вакуум молекулярного водорода. Использовались предварительно насыщенные водородом плоские металлические образцы различной толщины при линейном термическом нагреве. Проведено сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом.

2. Материалы и эксперименты

В рамках серии экспериментов использовались металлы Ti, Zr, Pd, Ni. Электролитической насыщение проводилось в 0,1-1,0 М растворе H_2SO_4 в течение 0.5-72 часов при плотности тока 0,02- 0,2 А/см² и нормальных условиях.

Для изучения процессов диффузионного выхода водорода из плоских

металлических пластин были выполнены эксперименты по термостимулированному газовыделению (ТСГВ) водорода из образцов различной толщины в вакуум при нагреве со скоростью 1 град/с. Регистрация выхода водорода при ТСГВ осуществлялась квадрупольными масс-спектрометром.

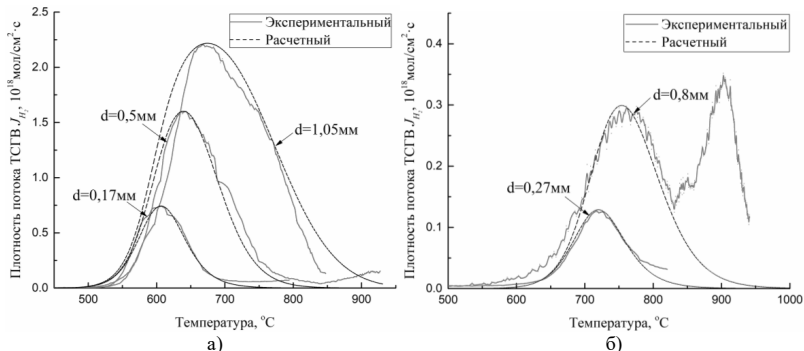


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Ti и Zr различной толщины. Катодное насыщение: а) Ti: $d = 0,17-1,05$ мм, $t = 6$ ч, $I = 0,2$ А, $H_2O + H_2SO_4$ (1М); б) Zr: $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5М); $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (1М). Скорость нагрева 1 град/сек.

На рис. 1а представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительном (>24 часа) катодном насыщении пластинки Ti в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик, связанный с образованием гидридной фазы [4,5].

На рис. 1б представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110) и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. Второй, высокотемпературный пик, появляется у Zr при длительном (>20час) катодном насыщении образцов Zr водородом и также связаны с образованием и накоплением гидридных фаз.

Графики ТСГВ водорода из Pd и Ni представлены на рис. 2. В образцах переходных металлов 4-6 периодов VIII группы водород может накапливаться в значительных количествах в виде твердых растворов, но высокотемпературного пика связанного с разложением гидридных фаз не наблюдается, даже при значительных временах насыщения их водородом.

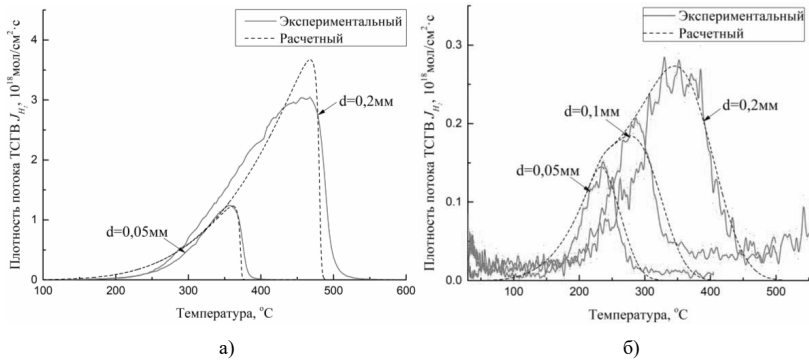


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газывыделения водорода из пластинок Pd и Ni различной толщины. Катодное насыщение: а) Zr: $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O+ H₂SO₄ (0,5M); $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O+ H₂SO₄ (1M); б) Pd: $d = 0,05$ мм, $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см², H₂O+ H₂SO₄ (0,5M); $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 19$ мА/см², H₂O+ H₂SO₄ (0,1M). Скорость нагрева 1 град/сек.

3. Моделирование процессов ТСГВ

Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины [4]:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]$$

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H₂ позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti, Zr (рис.1), Pd, Ni (рис.2) при граничных условиях:

$$\begin{aligned} \text{Ti и Zr:} \quad & \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0 \exp \left(-\frac{E_K}{kT} \right) N_1^2(t) \\ & \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0' \exp \left(-\frac{E_K'}{kT} \right) n_H^2 \left(\pm \frac{d}{2}, t \right). \\ \text{Pd и Ni:} \quad & \begin{cases} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp J_H \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -J_H \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) \sigma_1 N - 2kN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = kN_1^2(t) - \nu_{-3}N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases} \end{aligned}$$

Используя метод конечных разностей, была разработана программа на основе MATLAB для имитации этого диффузионно-кинетического прогресса. На рис. 1 и 2

представлены экспериментальная (красные) и расчетная (черный) результаты моделирования и эксперимента.

Таблица 1. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Ti и Zr.

Образец	Ti	Zr
Граничное условие	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t);$ $\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0' \exp\left(-\frac{E_K'}{kT}\right) n_0^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right).$	
$n_{(H)}$, см ⁻³	$8 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$
E_{diff} , эВ	0,55	0,43
D_0 , см ² /с	10	3,7
K_0' , см ³ /с	$8 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
E_K' , эВ	3	3,3

Таблица 2. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Pd и Ni.

Образец	D_0 , 10 ⁻³ см ² /с	σ_{10} , см ²	K_0 , см ² /с	ν_{30} , с ⁻¹
Pd	1,7	10^{-17}	10^{-8}	10^6
Ni	7,2	$2,3 \cdot 10^{-13}$	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^8$
$n_{(H)}$, см ⁻³	E_{diff} , эВ	E_i , эВ	E_K , эВ	E_s , эВ
H-Pd	$8 \cdot 10^{22}$	0,23	0,38	0,47
H-Ni	$1 \cdot 10^{22}$	0,5	0,35	0,32

4. Заключение

Проведено экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом линейном нагреве. Метод программируемого термогазовыделения водорода в условиях линейного нагрева плоских металлических образцов различной толщины представляет удобный метод определения энергий активации, частотных факторов, констант скорости кинетических процессов на поверхности и предэкспоненциальных множителей и энергии активации диффузионных процессов.

- [1] Manickam, K. and Mistry, P. and Walker, G. and Grant, D. and Buckley, Int J Hydrogen Energy. 44 (2019) 7738.
- [2] Zaika YV, Bormatova EP, Int J Hydrogen Energy.36 (2011)1295.
- [3] Ferrin P, Kandoi S, Nilekar AU, Mavrikakis S. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study, Surface science. 606 (2012) 679.
- [4] Tyurin YI, Sypchenko VS, Nikitenkov NN, Hongru Zhang. International Journal of Hydrogen Energy. 44 (2019)20223.
- [5] Rokhmanov A S, Kuksin A Y, Yanilkin A V. Physics of Metals and Metallography.118 (2017) 28.

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

Large substrate effect on the organic ion yields in SIMS analysis using Ar-GCIB

V. Cristaudo^{1,2}, C. Poleunis¹, P. Laha², P. Eloy¹, T. Hauffman², H. Terryn², A. Delcorte¹

¹ *Université catholique de Louvain, Institute of Condensed Matter and Nanosciences,
1 Place Louis Pasteur box L4.01.10, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

² *Vrije Universiteit Brussel, Research group Electrochemical and Surface Engineering, Department of Materials
and Chemistry, 2 Pleinlaan, B-1050 Brussels, Belgium
vanina.cristaudo@vub.be*

1. Abstract

This fundamental contribution on secondary ion mass spectrometry (SIMS) molecular depth profiling investigates the variations of the secondary ion signals observed at the organic-inorganic hybrid interface when using argon gas cluster ion beam (Ar-GCIB) as the analytical beam. Depth profiling experiments were performed with a time-of-flight (ToF-)SIMS spectrometer using different analysis beams: 30-keV Bi⁵⁺ versus 10-keV Ar_n⁺ with a cluster size (*n*) of 800, 1500, 3000 and 5000 atoms, respectively. A 10-keV Ar₃₀₀₀⁺ beam was used for sputtering in all the experiments. Irganox 1010 and model polymers such as polystyrene (PS) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) oligomers were chosen. Silicon wafer and a polymer-based substrate were employed to test materials with different stiffness, which is directly related to their Young's moduli, an important parameter in this study. Ar-GCIB depth profiles systematically show ion signal enhancement of the characteristic fragments of PS and Irganox 1010 when approaching the interface with the silicon substrate, that can reach up to 60% for [M₁₀₁₀-H]⁺ in Irganox films deposited onto silicon wafers. This enhancement increases with increasing *n* in both ion polarities. These results point out some ionization effects on the observed signal enhancement at the interface. The experimental observations will be explained on the basis of the physics of the impact of large argon clusters on different target materials and the energy confinement of the ion projectile in the organic overlayers.

2. Introduction

In the past decade, large gas cluster ion beams (GCIBs) using mostly Ar₂₅₀₋₁₀₀₀₀⁺ clusters rapidly became very popular in secondary ion mass spectrometry (SIMS) as a universal sputter source for organic and polymer-based materials [1], in a large spectrum of applications ranging from electronic devices [2] to biological analysis [3]. The great success of these sputter beams is due to the minimal molecular degradation and fragmentation induced by the massive cluster impact (closer to the concept of desorption) compared to that of smaller polyatomic projectiles such as fullerene ions [4,5]. Furthermore, several groups have also reported considerable benefits in the use of the Ar-GCIBs as analysis probe for biological imaging compared to the more traditional bismuth cluster ion beams [6] due to a relative augmentation of the high-mass

secondary ion yields. However, in conventional ToF-SIMS instrumentation, the application of Ar-GCIBs as analysis beams is limited by the low mass resolution and mass accuracy that prevents the identification of unknown peaks, as well as poor focusing properties and sometimes, low ionization efficiency [6]. Recently, instrumental developments have led to the construction of SIMS spectrometers where GCIB sources are operated either in quasi-continuous mode to work in combination with an Orbitrap analyzer (3D OrbiSIMS) [7], or in continuous mode bunching the secondary ion stream obtained with a high energy primary beam (J105 Chemical Imager) [8], to achieve both high mass resolution and high spatial resolution simultaneously. Therefore, we have entered in a golden age of SIMS where the GCIBs start to provide new opportunities for molecular depth profiling and imaging of organic materials and biological samples.

In this context, our contribution aims at clarifying the characteristic features of the depth profiles when using Ar-GCIBs in a TOF.SIMS 5 instrument (IONTOF, Germany), especially in the interfacial region. To achieve this goal, organic thin films were spin coated onto a harder substrate, silicon. Irganox 1010 was chosen as the reference material because of its fragmentation in the high m/z range, as well as the possibility to detect the molecular ion in both negative and positive ion polarities. The results show that the effect of the silicon substrate on the secondary ion intensities is larger when Ar-GCIBs are used for the analysis instead of the usual analysis beams (Bi_n^+). The comparison of different GCIB projectiles indicates that the secondary ion intensities are also affected by the average energy per atom of the primary ions, E/n . The possible causes of the observed effects, namely changes in the fragmentation, sputtering, and/or ionization near the interface, are investigated in detail.

3. Methodology and major findings

In order to study the fragmentation, the signal enhancement for a given secondary ion is described as the difference between the maximum of intensity (after normalization to 1) shown at the interface between the organic overlayer and the substrate, and the intensity in the bulk region of the depth profile (refer to Fig. 1). On the other hand, the position of the bump is defined as the difference in sputter dose (ions/cm^2) between the maxima of the given ion and that of Si^+ in positive polarity or HSiO_3^- in negative polarity. Positive Δdose values indicate that the bump is located before the maximum of the substrate signal, whereas negative values indicate the opposite.

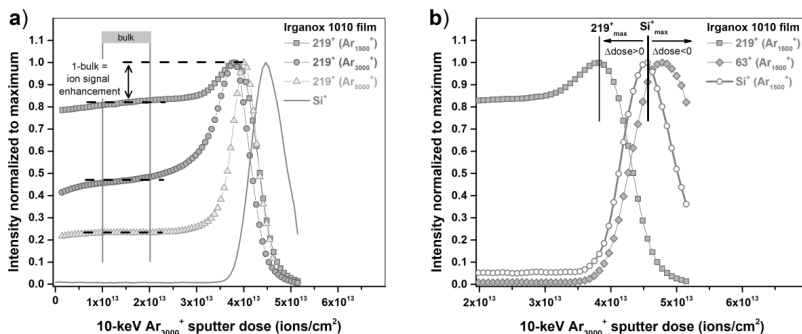


Fig. 1. Definition of (a) ion signal enhancement for a given fragment, and (b) position of the bump.

Fig. 2 shows the ion signal enhancements and the positions of the maximum intensity observed in the interfacial region for a series of characteristic ion fragments of an Irganox 1010 film on silicon in the positive polarity. One can observe that, for all the considered ions, the intensity increases at the interface with the silicon substrate (see Fig. 2a: same in negative polarity, not shown). In addition, the position of the bump becomes closer to the Si signal when the m/z decreases (see green symbols in Fig. 2b). Finally, when considering different cluster sizes for the Ar_n^+ analysis beam, the signal enhancements of all the reported ions increase as E/n decreases or n increases. On the other hand, the position of the intensity rise at the interface decreases as E/n decreases. These two trends are clearly observed also in the negative ion polarity, suggesting that **the ionization is not the predominant factor** here (which determines an enhancement in only one of the two polarities). Furthermore, the molecular ion $C_{73}H_{108}O_{12}^{+}$ involves only an electron loss to be formed (thus, no bond cleavage is involved).

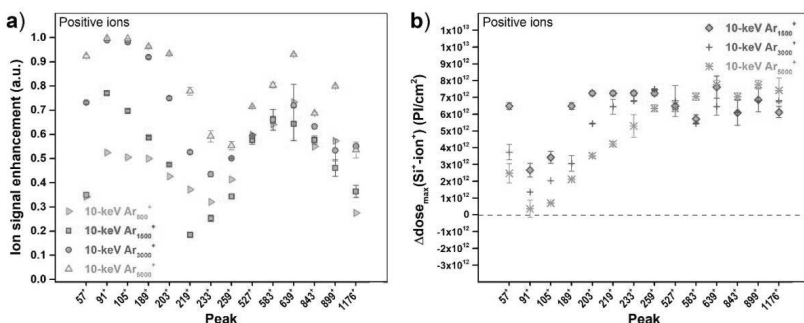


Fig. 2. Ion signal enhancement (a) and its location in relation to the substrate position (b) of characteristic fragments of Irganox 1010 films at the interface with the silicon wafer observed in depth profiling with four different 10-keV Ar_n^+ analysis beams. In all the experiments, the sputtering was performed by means of a 10-keV Ar_{3000}^+ ion beam.

Therefore, if fragmentation were the only factor to be accounted for the observed enhancement effect at the interface, the ion $C_{73}H_{108}O_{12}^{+}$ should not display any changes in ion yield. However, this ion is showing a significant enhancement (0.28 with Ar_{800}^{+}) similarly to the other characteristic fragments considered in Fig. 2a, suggesting that ionization and/or sputtering variations might play a role too.

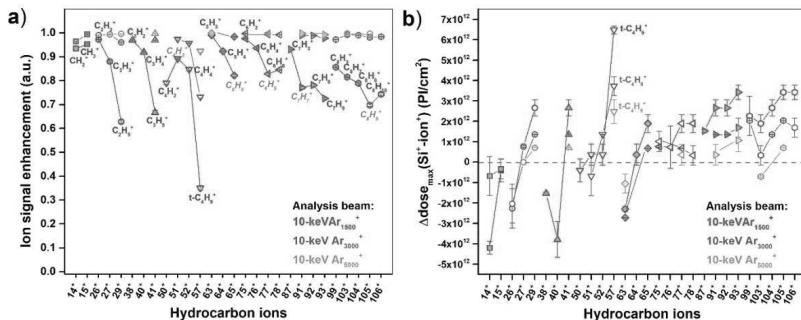


Fig. 3. a) Ion signal enhancement shown by hydrocarbon ions of Irganox 1010 films on silicon wafer observed in depth profiling with three different 10-keV Ar_n^+ analysis beams. The aromatic ions are reported in grey. The $t-C_4H_6^+$ ion is a characteristic fragment of the Irganox 1010 molecule. b) Position of the maxima of the hydrocarbon signals in relation to the silicon substrate, as a function of the cluster size of the Ar_n^+ analysis beam. In all the experiments, the sputtering was performed by means of a 10-keV Ar_{3000}^{+} ion beam.

In the positive ion polarity, a series of hydrocarbon ions $C_xH_y^+$ have also been studied as shown in Fig. 3 as a function of different Ar_n^+ cluster sizes. In each C_x ($x = 1-8$) series, the more the ions are fragmented or dehydrogenated, the higher is the fraction of the ion produced in the vicinity of the interface and the closer to the silicon substrate this ion will be generated. It was evidenced by Cristaudo *et al.* by GCIB sputtering experiments [9] and Delcorte *et al.* by MD simulations [10], respectively, that the kinetic energy of the Ar_n^+ cluster deposited in the organic overlayer was partly confined at the interface with a harder substrate such as silicon due to its much higher stopping power, resulting in a significant increase of the sputtering yield in the interfacial region. In this region of the depth profile, dehydrogenated ions can be produced in a more efficient way due to the transfer of a larger amount of kinetic and internal energy (rotational and vibrational), which is directly released by fragmentation, resulting in an increased ion signal enhancement as the H/C ratio decrease. Additionally, the fraction of the ions produced at the interface as a function of the dehydrogenation should increase as one approaches the interface from the organic overlayer, following the gradient of the energy deposited by the ion projectile [11,12]. Finally, the ion signal enhancement increases when E/n

decreases because of more efficient energy confinement at the interface with the silicon (see $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$). This is shown in Fig. 3b where the more fragmented (dehydrogenated) ions are generated in the very vicinity of the hard substrate. Therefore, from this figure is clear that **the fragmentation at the interface constitutes a crucial factor in determining the intensity increase at the interface, as well as the maxima shifts.**

In order to verify the hypothesis concerning the effect of the sputtering variation on the signal enhancement at the interface (nanoconfinement effect [9]), Irganox 1010 films were deposited on a soft PET substrate instead of silicon wafers. **The fact that the effect is only observed on hard substrates suggests that the sputtering must be playing an important role in the observed phenomenon.**

Fig. 4 shows the enhancement of the sputter yield volume in the ultrathin film regime for Irganox 1010 overlayers on silicon wafer in two extreme sputtering conditions used in this work – 10-keV Ar_{1500}^+ ($E/n = 12.5$ eV/atom) and 10-keV Ar_{5000}^+ ($E/n = 2$ eV/atom). The experimental sputter yield enhancement factor is defined as $(Y_{-10\text{nm}} - Y_{\text{bulk}})/Y_{-10\text{nm}}$ and it increases with decreasing E/n from 0.35 for Ar_{1500}^+ to 0.55 for Ar_{5000}^+ . This indicates that **the energy confinement at the interface between a soft material and a hard substrate such as silicon becomes more efficient with decreasing E/n , explaining the effect of the E/n on the ion signal enhancements and the relative locations of the bump with respect to the substrate** illustrated in Fig. 2 and Fig. 3, respectively for the characteristic fragments and the small hydrocarbon ions C_{1-8} of Irganox 1010 on silicon.

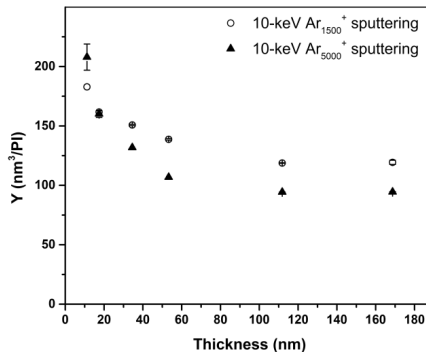


Fig. 4. Sputter yield volumes Y as a function of the thickness of Irganox 1010 films on silicon wafers for two distinct sputtering conditions, i.e. 10-keV Ar_{1500}^+ (open circles) and Ar_{5000}^+ (solid triangles). The sputtered volume of the two thickest overlayers is based on profilometry data of the measured craters.

4. Conclusions

This study demonstrates the systematic enhancement of the ion signals in the interfacial region of the depth profiles of Irganox 1010 and PS 1k films when using large argon clusters for analysis. Three different hypotheses are formulated to explain the observed phenomenon, which advocate variations of sputtering and fragmentation at the organic-inorganic hybrid interfaces, as well as ionization/matrix effects. First, our measurements indicate that the sputtering yield increase in the ultrathin regime constitutes a major contribution in the observed ion signal enhancements at the interface for Irganox 1010 films. It is also demonstrated that more fragmented ions are generated closer to the hard substrate. Additionally, this fragmented fraction increases with decreasing E/n as the energy confinement increases. Finally, the sputtering and fragmentation changes are not the only variations that account for the ion enhancements in the interfacial region since also ionization/matrix effects intervene, especially in the negative polarity for the Irganox 1010 molecule.

5. References

- [1] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, Precise and fast secondary ion mass spectrometry depth profiling of polymer materials with large Ar cluster ion beams, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 1601–1606.
- [2] T. Mouhib, C. Poleunis, N. Wehbe, J.J. Michels, Y. Galagan, L. Houssiau, P. Bertrand, A. Delcorte, Molecular depth profiling of organic photovoltaic heterojunction layers by ToF-SIMS: comparative evaluation of three sputtering beams, *Analyst* 138 (2013) 6801–6810.
- [3] C. Bich, R. Havelund, R. Moellers, D. Touboul, F. Kollmer, E. Niehuis, I.S. Gilmore, A. Brunelle, Argon cluster ion source evaluation on lipid standards and rat brain tissue samples, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7745–7752.
- [4] C.M. Mahoney, Cluster secondary ion mass spectrometry of polymers and related materials, *Mass Spectrom. Rev.* 29 (2009) 247–293.
- [5] A. Delcorte, O.A. Restrepo, B. Czerwinski, Cluster SIMS of Organic Materials: Theoretical Insights, Chapter 2 in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, First Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2013.
- [6] N. Winograd, Gas cluster ion beams for secondary ion mass spectrometry, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 11 (2018) 29–48.
- [7] M.K. Passarelli, ..., I.S. Gilmore, The 3D OrbiSIMS — label-free metabolic imaging with subcellular lateral resolution and high mass-resolving power, *Nat. Methods* 14 (2017) 1175–83.
- [8] T.B. Angerer, P. Blenkinsopp, J.S. Fletcher, High energy gas cluster ions for organic and biological analysis by time-of-flight secondary ion mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* 377 (2015) 591–598.
- [9] V. Cristaudo, C. Poleunis, A. Delcorte, Effect of nanoconfinement on the sputter yield in ultrathin polymeric films: Experiments and model, *Appl. Surf. Sci.* 444 (2018) 780–788.
- [10] A. Delcorte, K. Moshkunov, M. Debongnie, Relationships between crater and sputtered material characteristics in large gas cluster sputtering of polymers: Results from molecular dynamics simulations, *J. Vac. Sci. Technol., B* 36 (2018) 03F109.
- [11] L. Rzeznik, B. Czerwinski, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa, Microscopic insight into the sputtering of thin polystyrene films on Ag {111} induced by large and slow Ar clusters, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 521–531.
- [12] L. Rzeznik, R. Paruch, B. Czerwinski, B.J. Garrison, Z. Postawa, Sputtering of thin films of saturated molecules of arachidic acid by large noble gas clusters, *Vacuum* 83 (2009) S155–S158.

DATA DRIVEN CONTINUUM MODELS OF SURFACE DYNAMICS – INFERENCE OF ATOMISTIC PARAMETERS

D. Reiser

*Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung – Plasmaphysik,
Partner of the Trilateral Euregio Cluster (TEC), 52425 Jülich, Germany*

Solid surfaces exposed to ion bombardment or plasma radiation show complex structure formation caused by processes on different time and length scales. In numerous applications, continuum models have been shown to provide a realistic description of the complex interaction on a macroscopic scale. In the development of the theory, the works of Sigmund, Bradley and Harper, and Cuerno and Barabasi [1-3] are particularly noteworthy and have led to a large number of further studies and extensions of the models. A large number of these continuum models can be grouped under the term Kuramoto-Sivashinsky models [4-5]. In their very general form, they simultaneously take into account processes of surface diffusion, constant erosion, formation of highly symmetric patterns, motion of surface structures as a consequence of obliquely incident ion beams, slope-dependent erosion, step morphology etc., and allow a far-reaching description of experimental results. At the same time, and this makes these models very interesting, they are numerically very efficient and allow fast and extensive parameter studies with high predictive power. However, continuum models require knowledge of a large number of model parameters, which must be derived by a suitable averaging procedure for known microscopic processes. This is mathematically very challenging and analytical expressions are only available in a few cases. But modern high-resolution techniques allow experimental studies of surface structures at the nanometer scale, providing a wealth of information about the temporal dynamics of surface processes. And at the same time, modern computers have opened up the possibility of applying statistical techniques and machine learning methods to large amounts of data and in acceptable computing time. In this talk, approaches will be presented that allow the unknown parameters of general continuum models to be determined from experimental data. In the discussion, it is assumed that detailed information on plasma or ion beam exposed surfaces is available, as it can be obtained today with the highest quality using Atomic Force Microscopy (AFM) measurements. In general, the problem is to find, for given experimental data, the set of model parameters that minimizes a suitably defined error. For the case of detailed time series for the surface profiles it is shown how this optimization problem leads to an Ordinary Least Squares (OLS) problem (maximum likelihood problem). For its solution, different methods and

approaches such as Ridge Regression and LASSO can be used [6-7]. However, this modeling requires information from at least two consecutive snapshots of the sample surfaces. Only then can the likelihood (or the Jacobian) of the model be calculated and conveniently evaluated via the mentioned methods. This requirement is not always fulfilled and, in addition, problems often arise with misalignment of the samples that have to be taken out of apparatus between two measurements. Therefore, this practical problem and possible correction methods will be addressed in this talk. If one has only one snapshot available, the likelihood of the model can no longer be expressed analytically. In this case, completely different methods have to be used. The possibilities for genetic algorithms [8-9] and neural networks [10] are presented and discussed.

1. P. Sigmund, *J. Mater. Sci.* 8, 1545 (1973).
2. R. M. Bradley and J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 6, 2390 (1988).
3. R. Cuerno and A. L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4746 (1995).
4. G. I. Sivashinsky, *Acta Astronaut.* 4, 1177 (1977).
5. Y. Kuramoto, T. Tsuzuki, *Prog. Theor. Phys.* 54, 687 (1975).
6. T. Hastie, R. Tibshirani and J. H. Friedman, “The elements of statistical learning: Data mining, inference, and prediction”, New York, Springer (2001)
7. R. Tibshirani, *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, Vol. 58, No. 1, pp.267-288 (1996)
8. Z. Michalewicz, R. Hinterding and M. Michalewicz, “Evolutionary Algorithms” in “Fuzzy evolutionary computation”, edited by W. Pedrycz, Kluwer Academic, (1997).
9. A. D. Olinsky, J. T. Quinn, P. M. Mangiameli and S. K. Chen, “A genetic algorithm approach to nonlinear least squares estimation”, *Int. J. Math. Educ. Sci. Technol.*, 35:2, 207-217 (2004).
10. K. M. Loew and R. M. Bradley, *J. Phys.: Condens. Matter* 33 025901 (2020)

THE INTERDISCIPLINARY APPLICATION OF A GEV SINGLE ION MICROBEAM

G. Du*, J. Guo, W. Liu, R. Wu, J. Zhao, G. Mao, C. Shen, H. Mou, Y. Li

* *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China*

Email: gh_du@impcas.ac.cn

I. Introduction to the HIRFL microbeam

When high energy heavy ions bombard into the condensed matter material, the projectile's energy is transferred to the target's electrons and nuclei via coulomb interactions. For MeV to GeV ions most of their energy is deposited within the radius of 1 nm around the ion trajectory via electronic stopping power (dominant) and nuclear stopping power, which induces the target atoms excited or ionized along the ion trajectory, and causes lattice damage in crystals, chain break or cross-linking in polymers, or forms nanoscale latent track in many materials. Such kind of heavy ions from cosmic rays also produces single event effects (SEE) in semiconductor devices, which is the main cause of malfunction and troubles of microelectronics in spacecraft. In addition, the high energy heavy ions can induce complex DNA damage in biological samples resulted in cell death and mutations.

A microbeam facility of MeV-GeV heavy ions collimates or focuses beam to micrometer scale, and allows micro-irradiation and to study the spatial distribution of radiation effect in heterogenous samples, which facilitates interdisciplinary ion beam application taking its characteristic advantage. Based on the beam provided by the sector focusing cyclotron and separated sector cyclotron of the Heavy Ion Research Facility in Lanzhou, a focusing ion microbeam facility was constructed in the Institute of Modern Physics of Chinese Academy of Sciences at Lanzhou^[1]. As shown in Figure 1, heavy ions with an energy range from several MeV/u up to 80 MeV/u produced by the cyclotrons are collimated by a series of microslits and bended down to the basement vertically by $2 \times 45^\circ$ bending magnets, and then focused using high gradient quadrupole triplet (Q5-Q7) to form microbeam into air. The curved beamline design can help form an effectively collimated beam object and isolate most of the secondary radiation produced at the object slit from the experimental platform. The experiment platform consists of a vacuum chamber containing a channeltron detector and vacuum microscopy, and an inverted fluorescence microscope (Olympus IX-81) for in-air irradiation and cell observation. The external microbeam's vertical endstation facilitates to

irradiate living samples and observe sample with an off-the-shelf microscope, as well as microelectronic devices with complicated peripheral connections.

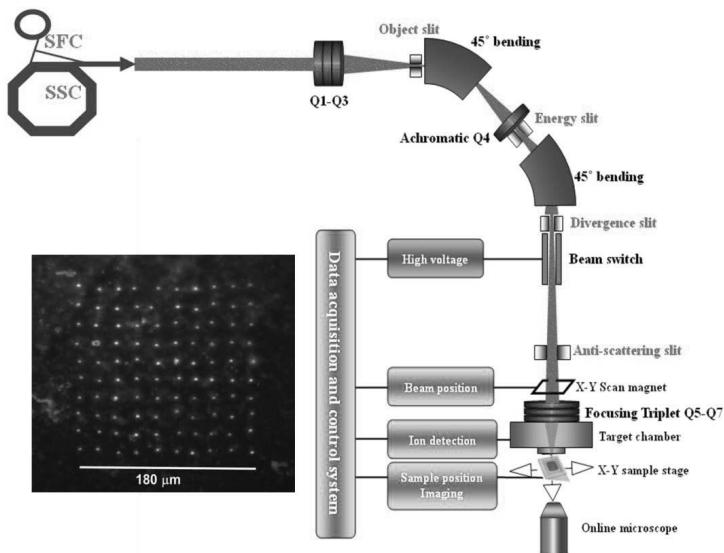


Figure 1. The schematic view of the Lanzhou single ion microbeam facility and the microscopic photo of the etched single ion pattern written in PET polymer.

The microbeam facility has successfully focused the GeV ions into a beam spot of several micrometers. For example, beams with total energy of 0.4 GeV Nickel, 1.0 GeV Carbon or 2.2 GeV Krypton ion are frequently supplied at the Lanzhou microbeam, whose stop range and linear energy transfer differ in about 100 times, with maximum stop range of 18.6 mm in water for carbon beam. The data acquisition and beam control system was developed in house using PXI modules from National Instruments, and the experimental system is capable of energy spectrum measurement, single ion hit/ion counting, raster scanning, arbitrary pattern irradiation and single event effect mapping. Single ion hit system have successfully realized with 1 GeV $^{12}\text{C}^{6+}$ beam and 2.2 GeV $^{86}\text{Kr}^{26+}$ beam using the 10 kV electrostatic plate used as beam switch. The multi-disciplinary micro beam experimental platform is also equipped with a live cell imaging system with temperature control, microscopic imaging and positioning system^[6]. The GeV single ion microbeam is routinely in operation for single ion hit for polymers, single event mapping of electronics and living cell irradiation.

II. Application to Nanofabrication

When a specific ion beam produced by accelerator shoot into solid material, each individual ion interaction with the target material in stochastic interaction process at atomic scale. However, these ions deposits almost identical energy and induces same irradiation defects at microscale after thousands of collides with the electrons on the ion trajectory. Nanofabrication based on the high LET ion irradiation with nanoscale distribution of the energy deposition is an emerging technique for production of nanochannel, nanopore and nanowire structure. Their long penetration depth with few scattering and confined energy deposition density is of great advantage for accurate geometry, ultra-high aspect-ratio structure nanofabrication and low-cost mass production.

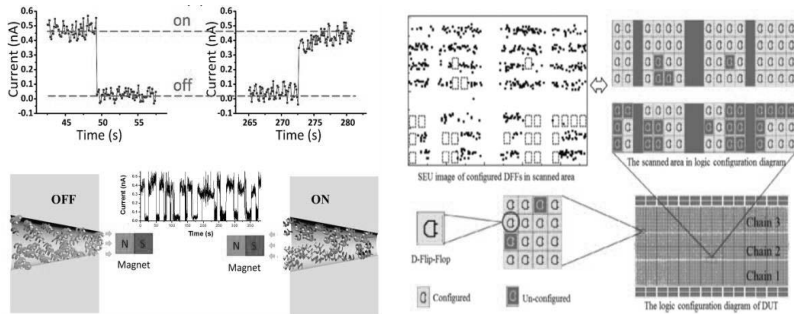


Figure 2. The working principle of a magnetic gating nanochannel (left) and the SEU mapping using the Lanzhou microbeam

Solid-state polymer nanochannels using single ion hit and latent track etching have been fabricated at the Lanzhou microbeam facility. PET (polyethylene terephthalate) membrane is irradiated with single Krypton or Nickel ions to create a single latent damage track through the membrane, after UV sensitization and chemical etching, single asymmetric or symmetric conical nanochannel is formed in the PET membrane. These polymer nanochannels have exposed organic group at nanochannel surface which facilitates the modification/functionalization with organic or inorganic chemicals. Using the nanofluidics composed of the PET nanochannel we discovered the electrical regulation of ionic transportation dependent on cation valence^[2]. Through modification of DNA single strands and magnetic nanoparticles onto the inner surface of a conical nanochannel by dehydration condensation, a magnetic gating single nanochannels of sub-second response is also

demonstrated^[3]. The ion transport study reported using PET nanochannels not only provide insight into the surface charging control by inorganic ions and electrical field, but also promotes the understanding of the functional mechanism of biological ion channel, the nanochannel applications to ion separation, molecule sensing and recyclable desalination.

III. Application to single event effect study

The interaction of high energy heavy ions with semiconductor devices form a large number of electron hole pairs due to high LET ionization, which instantaneously change the local junction characteristics, generate transient current, distort the storage or working state, and induce single event effect in the device. The single event effect induced by low flux cosmic radiation, as the main factor causing the anomalies and failure of spacecraft, are of particular concern to the reliability of aerospace microelectronics and space exploration. High energy ion microbeam is a powerful tools to study SEEs and to guide radiation hardening design in the underground irradiation study using high energy accelerators. Compared with broad beam irradiation which only gives the average SEE cross section of a whole device, SEE mapping with a microbeam can provide the spatial SEE distribution and position the most sensitive sub area of an integrated chip containing sub functional areas and cell structures such as the memory area, operation area, control area and address area etc. These characteristic data is of great importance for SEE mechanism study as well as radiation hardening.

The Lanzhou microbeam facility can perform SEE micro-analysis using beam with LET of from 0.25 to 30 MeV/(g/cm²) and range of from 50 μm to 10k μm in silicon. The home developed analysis system provides 4 analog inputs and 30 digital inputs/outputs with maximum event sampling rate of 10 MHZ configured to acquire the SEE signals. The microbeam first penetrates a 200-nm thick vacuum window and irradiate the device under test in air. With the microscopic positioning and grating ruler monitor system the target DUT is analyzed with single ions in micro-scale accuracy, and the analyzed area reaches centimeter scale with the combination of beam scanning and motorized stage movement. Single event upset, single event latchup, single event function interrupt and ion beam induced charge collection analysis or imaging on FPGA, flash memory and diodes has been tested, and the SEE spatial distribution and the radiation sensitive regions for different devices have been obtained with 2.2 GeV Kr ions^[4-5].

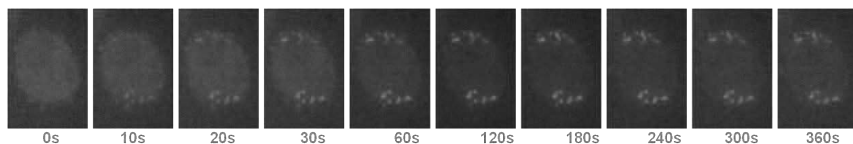


Figure 3. Fast recruitment of XRCC1 to the microbeam hit position in living HT1080 cells.

IV. Application to biomedical study

DNA damage and repair induced by high LET ionizing radiation are of increasing interests because of the clinical spread of radiotherapy using high energy carbon beams, and also because of the cancer risk care in manned space exploration due to cosmic high energy heavy ion rays. The GeV interdisciplinary microbeam at HIRFL laboratory in Lanzhou can irradiate biological samples from living cell to mouse, address radiobiological questions related to high LET ionizing radiation and promote the biomedical application of high energy microbeam. In order to study the rapid response and repair process induced by ionizing radiation in real time, we introduced the development of a live cell imaging (LCI) system at the Lanzhou microbeam facility, which allows online fluorescence microscopy imaging together with ion irradiation of living cells. It is found that the XRCC1 molecules were recruited to the ion hit position within one second in the cells, and reached a maximum at about 200 seconds post-irradiation, and then was followed by a slower release into the nucleoplasm. The measured dual-exponential kinetics of XRCC1 protein are consistent with the proposed consecutive reaction model and disclosed the transient process in the early DNA damage response and repair cascade.

References

1. L. Sheng, G. Du, J. Guo, R. Wu, M. Song, Y. Yuan, G. Xiao. Focusing giga-electronvolt heavy ions to micrometers at the Institute of Modern Physics. *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 055113.
2. Y. Li, G. Du, G. Mao, J. Guo, J. Zhao, R. Wu, W. Liu. Electrical field regulation of ion transport in PET nanochannel. *ACS Appl. Mater. Interface* 11 (2019) 38055.
3. Y. Li, G. Du, J. Zhao, J. Guo, R. Wu, W. Liu, G. Mao, C. Shen. Fabrication and Functioning of Magnetically Gated PET Nanochannels. *ChemNanoMat* 6 (2020) 1075.
4. T. Liu, Z. Yang, J. Guo, G. Du, T. Tong, X. Wang, H. Su, W. Liu, B. Wang, B. Ye, J. Liu. Application of SEU imaging for analysis of device architecture using a 25 MeV/u ^{86}Kr ion microbeam at HIRFL. *Nucl Instrum Meth B* 404 (2017) 254.

5. J. Guo, G. Du, J. Bi, W. Liu, R. Wu, H. Chen, J. Wei, Y. Li, L. Sheng, X. Liu, S. Ma. Development of single-event-effects analysis system at the IMP microbeam facility. *Nucl Instrum Meth B* 404 (2017) 250.
6. N. Guo, G. Du, W. Liu, J. Guo, R. Wu, H. Chen, J. Wei. Live cell imaging combined with high-energy single-ion microbeam. *Rev. Sci. Instrum.* 87 (2016) 034301.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР
ПРИ ПОЭТАПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
X-RAY EMISSION INDUCED BY HIGH ENERGY EXCITATION FOR ELEMENT
ANALYSIS OF NANOSTRUCTURES**

В.К. Егоров¹, Е.В. Егоров^{1,2,3}, А.А. Галицин⁴
V.K. Egorov¹, E.V. Egorov^{1,2,3}, A.A. Galitsin⁴

1 ИПТМ РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Россия, egorov@iptm.ru;

2 ИРЭ РАН, Фрязино, Россия

3 Финансовый университет при правительстве РФ, Москва, Россия

4 ООО «Калибри», Сколково, Москва, Россия

Contemporary high technology electronics is oriented on possibilities use of multilayer planar nanostructures [1]. These nanostructures are prepared in process of the planar layers consecutive deposition. Every layer is characterized by own element composition, specific crystallographic structure and must have the beforehand chosen thickness. After preparation the structure can be exposed to diffusion or ion implantation treatment for the necessary properties receipt. It is apparent that the parameter of depth element distribution is the chief planar nanostructure characteristics. The depth element profile data can be obtained by the analytical methods testing of the final technological product and these methods use on every stage of the preparation process. At first glance, it would seem that the final product diagnostics is enough procedure for the total characterization of planar nanostructures. However, even combined use of the analytical means does not always allow to obtain the comprehensive interpretation of the similar objects internal constitution. Figure 1 demonstrates some peculiarities of the multimethods application approach. It shows investigations results of the In-Al-As planar multilayer structure prepared on GaAs substrate obtained by the Rutherford backscattering method (RBS), the X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and method of the X-ray diffractometry (XRD). RBS and XRD measurements showed that the planar nanostructure constitutes the three layers sandwich with some different elements concentration. Total thickness of the nanostructure construction on GaAs substrate is equal to 0.35 μm . X-ray fluorescence spectrum registered in the standard XRF measurement conditions showed that the nanostructure contains As, Ga, Al and In atoms as the host elements. The composite experimental data allowed to get the quality information, only, about the depth elements distribution in this construction demonstrated the Al atoms concentration increasing with the depth increasing. Furthermore, these investigations results give grounds to suppose about absence of the epitaxy between substrate and coating. At the same time, the more detailed information would be obtained in case of the analytical methods

use on every stage of the planar nanostructure preparation. But the similar approach can not be judged exhaustive one, too. Analytical methods must correlate with thickness of the studied layer, does not bring structure distortions and shows the high diagnostic efficiency. In principle, such measurements can be executed by use the RBS spectrometry [2]. Moreover, PIXE measurements can be applied as the useful supplement characterized by high analytical sensitivity [3]. However, this method in the conventional conditions application is not correlated with tasks of the thin film element diagnostics. X-ray fluorescence spectrum registered in this conditions is formed by the characteristic radiation yield by material layer, which thockness is defined by the ion beam penetration depth. And the PIXE measurements results are not free from the matrix effect. At the same time, the analytical tools dispose by very effective experimental method, which allows to determinate the material elements composition in surface layers with thickness 8-10 nanometers. This method is the X-ray fluorescence spectrometry carried out in conditions of the total external reflection of exciting beams (usually, MoK α and AgK α) on studied surface (TXRF) [4]. TXRF measurements can be beautiful supplement to the Rutherford backscattering diagnostics on every technological stage of the multielements multilayers structures preparation. This method is the nondestructive analytical procedure and it is free from the matrix effect.

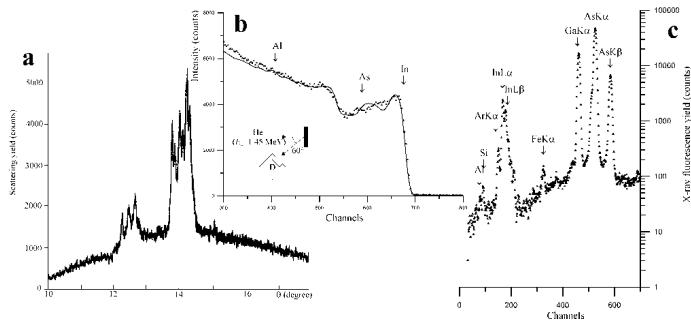


Figure 1. Testing results of multielements multilayers structure $As_1In_{0.7}Al_{0.3}/As_1In_{0.5}Al_{0.5}/Al_{0.8}As_{1.0}In_{0.2}/GaAs$ with layers thickness: 0.11 μm /0.11 μm / 0.12 μm /substrate executed after total preparation by methods: XRD (a), RBS with channel step 1.9 keV/channel (b) and XRF with channel step 20 eV/channel (c).

Main feature of TXRF spectrometry executed in the total external reflection conditions is the fact that the yield of X-ray characteristic radiation is formed by very thin surface layer. Its small thickness leads to decreasing of the background deposit in registered spectra. Because of the background intensity defines the measurements contrast and level of the spectrometry detection limit, TXRF method is characterized by very low magnitudes of this parameter, which is on two order smaller as detection limits featured for the conventional

XRF diagnostics. Figure 2 beautifully demonstrates this. Moreover, the matrix factor influence absence on the registered spectrum allows to determinate the layer elements composition by use the characteristic lines intensities, directly.

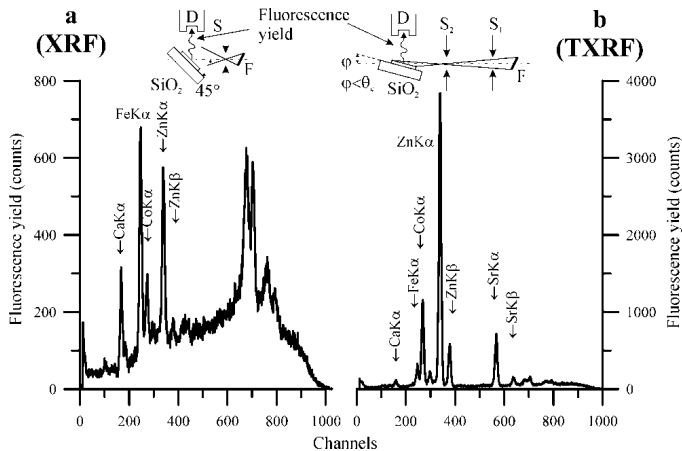


Figure 2. The pattern of X-ray fluorescence analysis executed for the aqueous solution dry residue contained Ca, Fe, Co, Zn, Zr atoms by the conventional XRF method (a), and use possibilities of TXRF spectrometry (b). Channel step 26 eV/channel.

In conditions of the total external reflection of X-ray high energy exciting beam the characteristic yield is formed by very thin surface layer. This fact allows to maintain that the critical parameter of TXRF spectrometry is the radiation density of the exciting beam. This parameter increasing can be achieved by banal augmentation of the radiation source power up to the synchrotron use or by creation of the radiation concentration devices. The planar X-ray waveguide-resonators (PXWR) elaboration was one most successful solution of this problem [5]. The device is able to increase the radiation density in X-ray fluxes owing to greatest distinction in widths of the X-ray source focus and the planar extended slit clearance of PXWR. The waveguide-resonator including into the TXRF spectrometer optical scheme leads to the detection limits reduction on two orders. Nevertheless, the high efficient possibilities of the modified TXRF scheme can be realized in case of the studied specimen positioning immediately near with PXWR output. It is connected with the fact that the PXWR forms X-ray thread-like beams with nanosize width and visible angular divergence, which is near 0.1 degree. In result of this the beam radiation density formed by PXWR decreases with the distance increasing from the PXWR output. When the distance is near 50 mm this parameter exceeds the radiation density of beams formed by double slit-cut systems on ten times, only. Figure 3 shows that in these conditions PXWR application is more effective in comparison

with slit-cut systems use for the exciting beam formation. Moreover, further development of TXRF spectrometry connected with PXWR specific construction application allowed to decrease detection limits up to possibilities of mass-spectrometry [6].

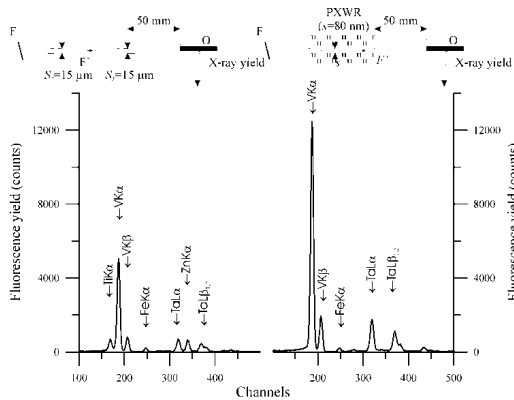


Figure 3. Measurement geometries and TXRF spectra patterns for V-Ta-C film coating on Al substrate carried out at conditions of the hard X-ray exciting flux (MoK α) by the double slit-cut system (a) and by PXWR simplest construction built on base quartz reflectors (b). BSW-24 (Mo) source regime U=25 keV, I=10 mA, τ =300 sec. Channels step 26 keV/channel.

TXRF measurements are featured by absence of the atmosphere evacuation necessary, and all experiments are executed on air. TXRF investigations are usually carried out on the specific technique, but, in principle, these measurements can be implemented by use the conventional goniometer intended for X-ray diffractometry, which must be supplemented by X-ray fluorescence recorder. So, we convince that the TXRF analysis can serve by beautiful supplement for RBS study of multielement multilayer planar nanostructures in process of means analytical control consecutive application at execution of every technological operation of the planar nanostructure preparation.

Acknowledgement

Authors wish to thank Dr. M.S. Afanas'ev and prof. B.A. Kalin for help and interest to the work. The work was carried out in frame of the state task #075-00355-21-00 and at partial financial support of Russian Fundamental Investigations Foundation (#19-07-00271).

1. Springer Handbook of nanotechnology / Ed. by B. Bhushan, 2nd Edition, Berlin: Springer, 2007.
2. M. Nastasi, J.M. Mayer, Y. Wang, Ion beam analysis, fundamentals and application, Boca Raton: CRC Press, 2015.
3. S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, A Novel technique for element analysis, New York: Wiley, 1988.
4. R. Klockenkamper, Total reflection X-ray fluorescence analysis, New York: Wiley, 1997.
5. V.K. Egorov, E.V. Egorov, X-ray Spectrometry 33 (2004) 360.
6. V.K. Egorov, E.V. Egorov, E.M. Loukianchenko, Aspects Min. and Min. Sci. 2(4) (2018) 1.

THREE-DIMENSIONAL MODELLING OF CHARGE EXCHANGE BETWEEN ATOMIC PARTICLE AND SURFACE WITH ADSORBATES

Yu.A. Melkozerova, I.K. Gainullin

Faculty of Physics, Moscow State University; Leninskie gory 1 # 2, Moscow, 119992, Russia, e-mail: melkozerovaiuliia@gmail.com.

In this work, we study resonant charge transfer (RCT), which is important in diagnostics of the surface composition by low energy ion scattering (LEIS-method). It should be noted that the LEIS method has the best surface sensitivity [7-9]. In most experimental setups, positively charged ions are detected; therefore, it is necessary to determine such characteristics as the probability of neutralization and the scattering cross section, otherwise the analysis of the spectra of scattered ions will give an inaccurate result in determining the surface composition.

From a practical point of view, consideration of adsorbate covered surfaces is of particular interest. The high surface sensitivity of LEIS makes it possible to accurately determine the concentration of adsorbates on the surface. However, the presence of adsorbates significantly complicates the experimental and theoretical consideration of RCT in comparison with “clean” surfaces.

The nature of the RCT between the atomic particle and the surface changes in the vicinity of the adsorbate. A three-body process takes place [10]. In the case of adsorbed alkalis, the range of action of adsorbates is quite large (10–15 Å). The three-particle aspect (particle-adsorbate-metal) leads to the existence of several quasi-stationary states, which are involved in the process of charge transfer.

We consider a model system, consisting of an H^- ion fixed near the Na^+ adsorbate atom on the Ag (110) metal surface. Calculations are carried out for a clean surface and for a surface on which there is an adsorbate located at a distance of 2.5 a.u. from the surface. Then two series of calculations are compared each to other.

In this work, a three-dimensional implementation of the wave-packet propagation (WPP) method is used. The essence of the WPP method is to find the evolution of the wave-packet of a tunneling electron by numerically solving the nonstationary three-dimensional Schrödinger equation.

A moving atomic particle, metal surface and adsorbate are described by independent pseudopotentials. Usually in theoretical studies, an atomic particle is considered as an atom or ion with one active electron (for example, H^0 / H^- , Li^0 / Li^+ , Na^+ , K^+) [13-15], which can be modeled using an analytical pseudopotential (for example, the Jennings or Chulkov potential) [16, 17]. To describe alkali adsorbate on metallic surface we use potential ref. [18].

The numerical solution of the Schrödinger equation gives the dependence of the wave function of the tunneling electron on coordinates and time. By projecting the wave function onto the ground state of an electron in an atom/ion, we obtain the survival amplitude of the wave-packet in the initial state. The square of its modulus gives the probability of finding an electron on an ion / atom in the ground state (occupation of an ion / atom).

$$A(t) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (1)$$

$$P(t) = |A(t)|^2 \quad (2)$$

To study electron exchange, the following characteristics were calculated: the ion energy level (E) and the ion level width (Γ). The energy level is the potential energy of an electron located on an ion / atom in the ground state. The level width characterizes the efficiency of the transition of an electron from an ion or atom to the surface, i.e., the rate of decay of the ground state, and it is inversely proportional to the lifetime of an electron in the ground state. These characteristics are calculated using a survival amplitude of the wave-packet.

In the static study, when ion is fixed above the surface, the ion level width $\Gamma(z)$, which characterizes RCT rate, is calculated from the following approximation:

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-iEt) \exp(-\Gamma t) \quad (3)$$

In this paper, to carry out a computational experiment, the Cauchy problem is solved for the three-dimensional time-dependent Schrödinger equation (TDSE) with zero Dirichlet boundary conditions. The initial wave function is specified as the wave function of the ground state of an electron on an ion / atom. The ground state of the electron, as well as the eigenstates of the electron, are determined by numerically solving the Schrödinger equation with a model pseudopotential. As a result of the work, the regularities of the RCT process between the H^- ion and the Ag (110) surface covered with Na^+ adsorbate were theoretically studied. A system with a fixed ion position was considered.

Figure 1 shows the time dependence of the occupation of the H^- ion for a clean surface and for a surface with an adsorbate. For a clean surface, this dependence has the expected exponential decline. In the case of a adsorbate covered surface, one can note the presence of oscillations of the occupation function P versus time. This character of the dependence, similar to the behavior of the electron exchange between two atomic particles, is explained by the fact that the electron tunnels both into the metal surface and back to the ion, intermediately "accumulating" on the adsorbate.

Figure 2 illustrates the efficiency of electron exchange as a function of the distance to the

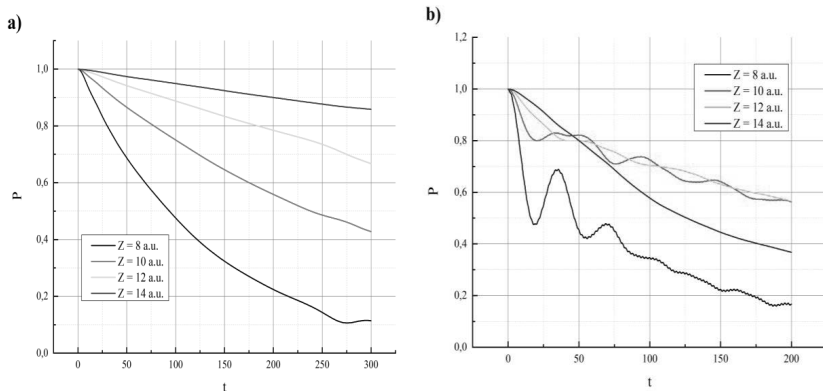


Figure 1 Dependence of the occupation of the H^- ion on time for various distances to the surface a) without an adsorbate, b) with an adsorbate.

surface z in the case of a clean surface and a surface with an adsorbate. In this case, a local maximum is observed. Its presence is explained by two circumstances. First, with a decrease in the distance to the surface, the efficiency of electron exchange increases due to a decrease in the potential barrier. Second, the closer the ion is to the adsorbate, the greater the oscillations of the occupation function, which leads to a decrease in the efficiency value averaged over the interaction time. In the vicinity of the adsorbate, the instantaneous value of the electron exchange efficiency can be significantly higher than its average value due to a decrease in the potential barrier. Nevertheless, on the contrary, its decrease can be observed due to the reverse tunneling of an electron to an ion.

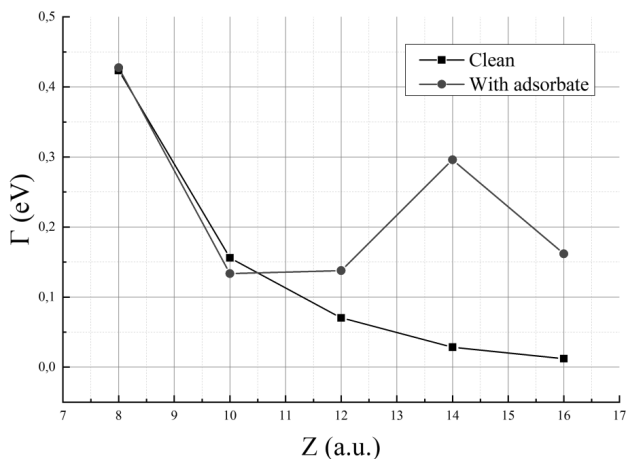


Figure 2 Dependences of the ion level width Γ on the distance between the H^+ ion and the Ag (110) metal surface in the case of a clean surface and a surface with Na^+ adsorbate.

- 1 G. J. Hutchings, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 2.
- 2 X. Lai, T.P. St. Clair, M. Valden, D.W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* 59 (1998) 25.
- 3 X. Lai, T.P. St. Clair, D.W. Goodman, *Faraday Discuss* 114 (1999) 279.
- 4 K. A. Tolpin, V. I. Bachurin and V. E. Yurasova, *Nucl. Inst. Meth. B.* 273 (2012) 76.
- 5 A. Shemukhin, A. V. Nazarov, Yu. V. Balakshin and V. S. Chernysh, *Nucl. Inst. Meth. B.* 354 (2015) 274.
- 6 N. V. Mamedov, D. N. Sinelnikov, V. A. Kurnaev, D. V. Kolodko and I. A. Sorokin, *Vacuum* 148 (2018) 248.
- 7 A. N. Zinoviev, P. Y. Babenko, D. S. Meluzova, A. P. Shergin, *JETP Letters.* 108 (2018) 633.
- 8 I. K. Gainullin, *Surface Science* 677 (2018) 324-332.
- 9 X. He, W. Zhou, Z. Y. Wang, Y. N. Zhang, J. Shi, R. Q. Wu and J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 156101.
- 10 A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, *J. Phys.* 6585 (1998) 6585-6619.
- 11 I.K. Gainullin, M. A. Sonkin, *Computer Physics Communications* 188 (2015) 68-75.
- 12 I.K. Gainullin, M. A. Sonkin, *Physical Review A* 92 (2015) 022710.
- 13 D. K. Shestakov, T. Yu. Polivnikova, I. K. Gainullin, I. F. Urazgildin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267 (2009) 2596.
- 14 I. K. Gainullin, *Surface Science* 681 (2019) 158-165.
- 15 I.K. Gainullin, *Phys. Usp.* 63 (2020) DOI: 10.3367/UFNe.2019.11.038691.
- 16 V.A. Ermoshin, A.K. Kazansky, *Phys. Lett. A.* 218 (1996) 99.
- 17 P.J. Jennings, R.O. Jones, M. Weinert, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 6113.
- 18 B. Bahrim, B. Makarenko and J.W. Rabalais, *Surf. Sci.* 603 (2009) 703.

ОЦЕНЕННЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СЕЧЕНИЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ EVALUATED CHARGE – CHANGING CROSS SECTION DATA

Н. В. Новиков
N.V. Novikov

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, Россия. nvnovikov65@mail.ru*

A method based on experimental data, theoretical models, and the empirical estimations of experimental parameters in the equilibrium charge distribution of ions is proposed to evaluate charge changing cross sections. This method makes it possible to obtain cross sections for loss and capture of one or several electrons in gaseous and solid targets.

1. Введение

Все упругие и неупругие сечения взаимодействия частиц с веществом можно разделить на три категории – измеренные с определенной точностью, результаты расчетов на основе различных теоретических моделей и оцененные. Назначение оцененных данных состоит в том, чтобы согласовать между собой имеющиеся экспериментальные и теоретические результаты, интерполировать их в область параметров, где экспериментальных и теоретических данных недостаточно, расширить диапазон энергии и обобщить результаты на случай произвольной пары “ион – атом мишени”.

2. Параметры равновесного распределения ионов по заряду

Основными характеристиками для описания распределения ионов по заряду являются сечения перезарядки $\sigma_{q,q'}(E, Z, Z_t)$ ($q' \neq q$), где E – энергия иона, q и q' – заряд иона до и после столкновения, Z – заряд ядра иона, Z_t – заряд ядра атома мишени. Сечение $\sigma_{q,q+k}(E, Z, Z_t)$ относится к процессу потери одного ($k = 1$) или нескольких ($k \geq 2$) электронов, а сечение $\sigma_{q,q-k}(E, Z, Z_t)$ к захвату одного ($k = 1$) или нескольких ($k \geq 2$) электронов. При увеличении толщины мишени процессы захвата и потери электронов начинают компенсировать друг друга, и устанавливается равновесное распределение ионов по заряду, которое характеризуется равновесными зарядовыми фракциями $F_q(E, Z, Z_t)$. Взаимосвязь зарядовых фракций и сечений перезарядки в равновесном распределении ионов описывается системой однородных уравнений [1]:

$$\sum_{q' \neq q} F_{q'}(E, Z, Z_t) \sigma_{q',q}(E, Z, Z_t) - F_q(E, Z, Z_t) \sum_{q' \neq q} \sigma_{q,q'}(E, Z, Z_t) = 0. \quad (1)$$

Равновесное распределение ионов по заряду характеризуется средним зарядом

$$\bar{q}(E, Z, Z_t) = \sum_q q F_q(E, Z, Z_t), \quad (2)$$

и параметром ширины равновесного зарядового распределения

$$[d(E, Z, Z_t)]^2 = \sum_q (q - \bar{q}(E, Z, Z_t))^2 F_q(E, Z, Z_t). \quad (3)$$

Эмпирический метод позволяет получить параметры равновесного зарядового распределения для произвольной пары «ион – атом мишени» в широком диапазоне энергии. Метод основан на предположении, что параметры (2), (3) являются непрерывными и плавными функциями E , Z и Z_t , вид которых определяется на основании усреднения экспериментальных данных. Наиболее точными выражения для среднего заряда ионов в диапазоне $0 \leq \bar{q}/Z \leq 1$ считаются соотношения [2], полученные отдельно для газов $\bar{q}_{gas}(E, Z, Z_t)$ и в твердой мишени $\bar{q}_{sol}(E, Z, Z_t)$. Погрешность экспериментального параметра $d(E, Z, Z_t)$ заметно больше, чем $\bar{q}(E, Z, Z_t)$, что объясняется повышением роли зарядовых фракций малой интенсивности и увеличением их погрешности. Для эмпирического описания параметров ширины $d(E, Z, Z_t)$ в газообразных и твердых мишенях было предложено [3] использовать в качестве аргумента функций $d(E, Z, Z_t)$ отношение \bar{q}/Z . В этом случае область определения функций $d(\bar{q}/Z)$ ограничена, что удобно для аппроксимации экспериментальных значений в широкой области энергии.

3 Основные приближения для проведения оценки сечений

Аппроксимация зависимости сечений потери одного электрона и захвата одного электрона $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ в газах от энергии иона E основана на экспериментальных данных, теоретических закономерностях и приближении, в котором сечение $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ считается непрерывной функцией от E , q , Z и Z_t и имеет не более одного максимума в зависимости от энергии иона.

Сечение потери одного электрона $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$ с ростом скорости иона сначала увеличивается из-за увеличения импульса, передаваемого активному электрону, а затем уменьшается как $1/E$ из-за сокращения времени взаимодействия. Сечение $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$ достигает максимального значения при энергии $E_q = 50 |\epsilon_q|$ МэВ/нуклон, где ϵ_q – энергия связи валентного электрона в ионе. В области энергии $E \geq E_q$ отношение сечений $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t) / \sigma_{q,q+1}(E_q, Z, Z_t)$ описывается в первом порядке теории возмущений и не зависит от q , Z и Z_t .

Сечение захвата одного электрона медленными ионами слабо зависит от энергии $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t) \approx const$ при $E < 0.1$ МэВ/нуклон. В этой области энергии, где скорость столкновения близка к скорости валентных электронов атома мишени, систему из налетающего иона и атома мишени можно рассматривать как молекулу с общими электронами в поле двух кулоновских центров. В области энергии $E \geq 0.3$ МэВ/нуклон сечение $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ быстро уменьшается при увеличении E и его можно представить в виде степенной функции $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t) \propto 1/E^\alpha$ при $E \rightarrow \infty$, где $\alpha > 0$ – безразмерный параметр. Расчеты в ОБК-приближении для многозарядных ионов с $Z \geq 5$ дают значения $\alpha(Z_t) \approx 4.5$ для $Z_t \leq 2$, $\alpha(Z_t) \approx 3.5$ для $Z_t = 7$, $\alpha(Z_t) \approx 3.0$ для $Z_t = 18$ и $\alpha(Z_t) \approx 2.85$ для $Z_t \geq 36$.

Теперь, когда зависимость сечений $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ от энергии известна, используем систему уравнений (1) для вычисления зарядовых фракции $F_q(E, Z, Z_t)$. Результаты расчета $\bar{q}(E, Z, Z_t)$ и $d(E, Z, Z_t)$ могут отличаться от эмпирических значений $\bar{q}_{gas}(E, Z, Z_t)$ и $d(\bar{q}_{gas}/Z)$. Вариацией значений $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ достигается минимальная разность вычисленных и эмпирических параметров:

$$\left| \bar{q}_{gas}(E, Z, Z_t) - \bar{q}(E, Z, Z_t) \right| \rightarrow 0, \quad (4)$$

$$\left| d(\bar{q}_{gas}/Z) - d(E, Z, Z_t) \right| \rightarrow 0. \quad (5)$$

Отметим, что отличия величин $d(E, Z, Z_t)$ и $d(\bar{q}_{gas}/Z)$ на этом этапе оценки могут достигать 20 – 30%, что связано с необходимостью дополнительного учета кратных процессов.

Для вычисления сечений потери и захвата одного электрона в твердых мишенях $\sigma_{q,q\pm 1}^{sol}(E, Z, Z_t)$ используется приближение, в котором отличие сечений перезарядки в газах и твердой мишени сводится к масштабному множителю [4]:

$$\sigma_{q,q+1}^{sol}(E, Z, Z_t) = \sigma_{q,q+1}^{gas}(E, Z, Z_t) \times C_{g-s}(E, Z, Z_t), \quad (6)$$

$$\sigma_{q,q-1}^{sol}(E, Z, Z_t) = \sigma_{q,q-1}^{gas}(E, Z, Z_t) / C_{g-s}(E, Z, Z_t). \quad (7)$$

Зависимость $C_{g-s}(E, Z, Z_t)$ от энергии E учитывает изменение роли возбужденных состояний иона и атома мишени в твердых мишенях по сравнению с газами.

Далее на основе экспериментальных данных считается, что основной вклад в зарядовое распределение ионов дают процессы потери и захвата одного электрона, а

кратные процессы, которые описываются сечениями $\sigma_{q,q\pm k}(E,Z,Z_t)$ с $k \geq 2$, можно рассматривать как поправку. Для описания сечений $\sigma_{q,q\pm k}(E,Z,Z_t)$ с $k \geq 2$ используется приближение, в котором отношение сечений в процессах потери и захвата нескольких электронов не зависит от заряда ионов q [5] и количества активных электронов k :

$$W^{gas}(E,Z,Z_t) = \frac{\sigma_{q,q\pm(k+1)}^{gas}(E,Z,Z_t)}{\sigma_{q,q\pm k}^{gas}(E,Z,Z_t)} < 1, \quad (8)$$

$$W^{sol}(E,Z,Z_t) = \frac{\sigma_{q,q\pm(k+1)}^{sol}(E,Z,Z_t)}{\sigma_{q,q\pm k}^{sol}(E,Z,Z_t)} < 1. \quad (9)$$

Далее вариацией величин $C_{g-s}(E,Z,Z_t)$ и $W^{sol}(E,Z,Z_t)$ достигается минимальное отличие $\bar{q}(E,Z,Z_t)$ от эмпирического значения $\bar{q}_{sol}(E,Z,Z_t)$ и $d(E,Z,Z_t)$ от $d(\bar{q}_{sol}/Z)$:

$$\left| \bar{q}_{sol}(E,Z,Z_t) - \bar{q}(E,Z,Z_t) \right| \rightarrow 0, \quad (10)$$

$$\left| d(\bar{q}_{sol}/Z) - d(E,Z,Z_t) \right| \rightarrow 0. \quad (11)$$

Метод оценки сечений перезарядки в твердой мишени использует только два варьируемых параметра, $C_{g-s}(E,Z,Z_t)$ и $W^{sol}(E,Z,Z_t)$, и два соотношения (10) и (11) для их определения. Такой подход с одинаковым количеством используемых соотношений и варьируемых параметров обеспечивает однозначность в аппроксимации сечений перезарядки.

4. Заключение

Для оценки сечений перезарядки ионов предложен метод, который основан на экспериментальных данных, теоретических моделях и эмпирической оценке экспериментальных параметров среднего заряда и ширины распределения по заряду в равновесном зарядовом распределении ионов. Сечения перезарядки и средний заряд для ионов с зарядом ядра Z ($5 \leq Z \leq 54$) описываются в области энергии от 0.001 до 50 МэВ/нуклон в газообразных и твердых мишенях.

1. S.K.Allison, Review of Modern Physics. 30 (1958) 1137.
2. G.Schiwietz, P.L.Grande, Nucl. Instr. and Meth. B. 175–177 (2001) 125.
3. N.V.Novikov, Ya.A.Teplova, Physics Letters A. 377 (2013) 463.
4. N.V.Novikov, Ya.A.Teplova, Physics Letters A. 378 (2014) 1286.
5. Yu.A.Belkova., N.V.Novikov, Ya.A.Teplova, Modern Physics Letters B. 34, No14. (2020) 2050150.

CHANGE IN CHARGING STATE OF INSULATORS IRRADIATED BY CHARGED PARTICLES OF LOW AND MEDIUM ENERGY

E.Yu.Zykova, E.I.Rau, A.A.Tatarintsev, I.K.Gainullin,
K.E.Ozerova, V.V.Khvostov, K.F.Minnebaev

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: zykova@phys.msu.ru

In recent decades, ion-beam surface analysis methods are widely used for the diagnosis of surface, thin films, micro- and nanostructures. Charging of insulators under ion irradiation results in distortions and an energy shift of the spectral lines of analyzed charged particles, a change in their intensity, as well as instability of the obtained spectra. All these effects make both qualitative and quantitative analysis difficult.

1. Electron irradiation. It was found experimentally [1, 2] that the charged surface potential of some dielectric samples (for example, crystalline sapphire) begins to grow not immediately after electron irradiation switching on, but only after a certain critical irradiation dose D_{cr} .

In present work we have measured simultaneously the temporal dependences of cathodoluminescence signal I_{CL} and charged surface potential V_s . The experiments were carried out in a setup installed in scanning electron microscope LEO-1455 [2].

Fig.1 shows the intensity of cathodoluminescence signal I_{CL} and surface potential of single crystal Al_2O_3 (sapphire) as a function of electron irradiation time. The electron current density $j_0 = 10^{-5} A/cm^2$, electron energy $E_0 = 5 keV$. Curves 1 are plotted for initial Al_2O_3 , curves 2 - for sapphire preirradiated by electrons with an energy of 1 keV and a dose of $2 \cdot 10^{20} cm^{-2}$.

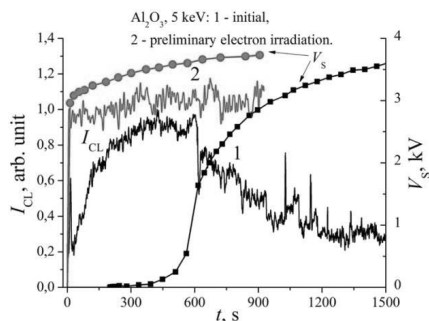


Figure 1. Dependences of cathodoluminescence intensity I_{CL} and surface potential V_s on electron irradiation time (electron current density $j = 10^{-5} A/cm^2$ and energy $E = 5 keV$).

- (1) – for virgin Al_2O_3 and
- (2) – for Al_2O_3 preirradiated by electrons with a dose of $2 \times 10^{20} cm^{-2}$ and energy of 1 keV.

As seen from the Fig. 1, at the beginning of electron irradiation, an increase in cathodoluminescence intensity (self-activation) is observed. After the I_{CL} signal reaches its maximum, the cathodoluminescence intensity drops. One can notice that onset of charged surface potential is well correlated with the I_{CL} signal kinetics both for virgin and preirradiated sapphire samples.

We can see also that under 5 keV electron irradiation, charging of virgin Al_2O_3 surface starts after the time $t_{cr} = 500$ s, i.e. at the dose $\Phi = j_0 t = 5 \cdot 10^{-3}$ C/cm². This fact can be interpreted by taking into consideration a generation of radiation-induced defects. Since initially perfect crystal has a very small number of defects (traps for electrons), the sample does not charge. After formation of point defects in the surface region by continuous electron irradiation, these defects trap primary electrons and charged surface potential started to increase. The concentration of radiation defects generated during electron irradiation can be deduced from the expression $N_{rad}(t) = \int_0^t j_0 G dt$, where G is a generation rate of radiation defects.

According to [3] the number of electrons accumulated in volume unit $n_{tr}(t)$ can be determined by a kinetic equation taking into account the trapping of primary electrons by the defects created during electron irradiation:

$$\frac{dn_{tr}(t)}{dt} = \frac{j_0 S}{e} \left[N_{in} + \int_0^t j_0 G dt - n_{tr} \right] \quad (1)$$

where S is a cross section of free charge carriers trapping by defect levels, N_{in} – the total number of initial (shallow and deep) traps in volume unit.

It should be notice here that critical dose $\Phi = 5 \cdot 10^{-3}$ C/cm² for 5 keV electron irradiation is three times less than for primary electron energy of 15 keV. This fact can be explained by the inverse proportionality between absorbed dose D_{cr} and the primary electron energy E_0 . Indeed, the absorbed dose is defined as

$$D_{cr} = \frac{j_0 t_{cr} E_0}{e \rho R_0} [Gy] \quad (2)$$

where j_0 is the current density of incident electron beam, e is the electron charge, ρ is the material density, $R_0 = c \frac{E_0^{1.5}}{\rho}$ – the penetration depth of primary electrons with energy E_0 in a material with density of ρ , c – constant. Substituting expression for R_0 into (2) we obtain that critical absorbed dose is proportional inversely to $E_0^{0.5}$

$$D_{cr} = \frac{j_0 t_{cr}}{e c E_0^{0.5}} \cdot \quad (3)$$

2. Ion irradiation. Our previous experiments [4] showed that under positive Ar^+ ion bombardment the surface of insulators is charged to a very high positive potential. In addition, we observed a significant increase in the yield of positive ions emitted from the surface. The purpose of recent study was to investigate the reasons for such an ion emission enhancement under medium energy ion irradiation of insulators charged to high potentials.

The experiments were carried out in a setup with a base pressure 10^{-6} Torr. Since the experimental setup has already been well described elsewhere [4], here we summarize its main features. 1-10 keV Ar^+ ion beam irradiates a bulk dielectric sample placed on a metal substrate inside a grounded shield. The total current of both sputtered and reflected ions I_c is measured by a hemispherical collector. The energy spectra of sputtered and reflected ions are obtained in ion spectrometer equipped with MCP detector. The current from the metal substrate I_D represents the sum of the displacement and leakage currents. The charge accumulated during the ion bombardment Q_t was determined by integrating displacement current over the irradiation time.

The experimental results for SiO_2 single crystal are represented in Fig. 2 which shows the temporal evolution of three main characteristics of ion charging: surface potential V_S , emission current I_σ and displacement current I_{D+L} . The SiO_2 sample was irradiated by Ar^+ ions with the energy of 6 keV and current of 500 pA. One can see that surface potential significantly increases and reaches its saturation of 4.5 keV. At the same time the ratio of emission current I_σ of all positive ions emitted from the sample to primary Ar^+ ion current tends to unity.

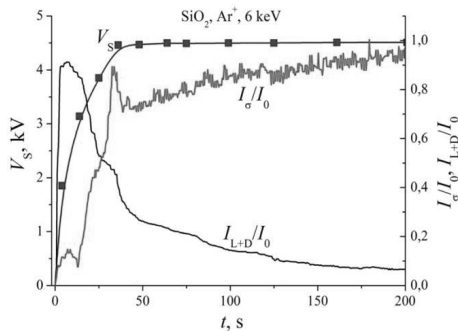


Figure 2. Time evolution of SiO_2 surface potential V_S , emission current I_σ and displacement current I_{D+L} normalized to primary Ar^+ ion current $I_0=500$ pA. Ion irradiation energy is 6 keV.

There can be at least three reasons for enhancement of positive ion emission. The first reason is an increase of a number of backscattered positive primary ions. The second reason could be an increase in secondary (sputtered) ion emission yield due to partial ionization of

initially neutral emitted particles in positively charged sample layer or in the vacuum region. And at last, the observed ion emission enhancement could be an instrumental artefact associated with the emission of secondary electrons from metallic parts of spectrometer and hemispherical collector by ions and atoms moving from the dielectric sample. These secondary electrons are attracted by electric field of accumulated in the sample positive charge. That can lead to increasing of the current measured by a hemispherical collector.

The energy spectra of ions emitted from the sample demonstrate two peaks which can be qualitatively associated with the backscattered and secondary ions respectively.

Our estimations of the electric field induced by accumulated positive charges give the magnitude $\sim 10^4$ V/cm. We carried out the numerical simulation which shows that under the electric field of such an intensity the field ionization of neutrals in vacuum is not possible. Therefore, we assume that an increase in secondary ion emission can be caused by the selective emission of O^+ ions. It is known, that under low energy ion irradiation of solids, the sputtering yield can approximated as $\gamma \sim E/U$, where E is the energy of ions and U is the cohesive energy of atoms in the crystal lattice [5]. The electron exchange between implanted Ar^+ ion and oxygen atom results in appearance of a hole at the 2p O level. The hole localization at an O atom leads to a significant reduction of the cohesive energy in the lattice. This can be the reason for the extra emission of oxygen ions sputtered from the surface due to the momentum transfer mechanism.

Since Ar^+ ions are heavier than O^+ and Si^+ ions, the backscattered ion signal is not expected to be high in the case of uncharged surface. However, it could grow up significantly in the case of insulator surface charged to a high positive potential. Indeed, there is a lack of electrons in positively charged surface region of a sample. It can lead to a decrease in probability of primary ions neutralization due to various electron charge exchange processes like Auger-neutralization and collisional neutralization.

1. E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, E.Yu. Zykova. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **460** 141, 2019.
2. E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, E.Yu. Zykova, et al., *Phys. Solid State* **59** 1526, 2017.
3. D.J. DiMaria, E. Cartier, D. Arnold. *J. Appl. Phys.* **73**, 3367, 1993.
4. E. Rau, A. Tatarintsev, E. Zykova, et al., *Vacuum* **177** 109373, 2020.
5. P. Sigmund, *Physical Review*, **184** 383, 1969.

**ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНЫХ РАССЕЯНИЙ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ERBS
СПЕКТРОСКОПИИ**
**THE EFFECT OF MULTIPLE SCATTERING ON THE ACCURACY OF
DETERMINING THE CONCENTRATION OF HYDROGEN ISOTOPES USING
ERBS SPECTROSCOPY**

В.П. Афанасьев¹, П.С. Капля², Л.Г. Лобанова¹
V.P. Afanas'ev¹, P.S. Kaplya², L.G. Lobanova¹

*1 «НИУ «МЭИ», ул. Красноказарменная 14, Москва, Россия, e-mail: vaf@vaf.su;
2 Яндекс, ул. Льва Толстого 16, Москва, Россия*

Abstract: A small-angle theory of elastic reflection of electrons from multicomponent materials is constructed. A method for interpreting the signals of the Elastic Peak Electron Spectroscopy (EPES) is developed, taking into account the multiple scattering effect.

Создание аппаратуры, позволившей успешно определять пики электронов, квазиупруго отразившихся от различных ядер многокомпонентного образца с энергетическим разрешением, удовлетворяющем критерию Релея, привело к возникновению нового метода анализа поверхности твердого тела [1]. Открылась новая способность Электронной Спектроскопии – определять атомы исследуемой мишени по величине атомного веса. Возможности новой разновидности Электронной Спектроскопии (ЭС), названной Спектроскопией Пиков Упруго Отраженных Электронов (СПУОЭ), были ярко продемонстрированы в работах Maarten Vos [1,2], который назвал данную методику электронным Rutherford Back Scattering – ERBS. СПУОЭ сняла с ЭС запрет на возможность фиксации в образцах изотопов водорода и гелия. С появлением СПУОЭ возникла потребность создания методики обработки экспериментально измеренных спектров для получения количественной информации о послонном составе исследуемой мишени. Это приводит к необходимости решения ряда задач.

1. Задача определения площади под пиком, сформированным упруго отраженными электронами, связана с вычитания фона, созданного неупруго рассеянными электронами. Похожая проблема возникает и в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).
2. Учет влияния многократных упругих рассеяний на уширение и смещение пика упруго отраженных электронов в однокомпонентных образцах. В случае

однократного упругого рассеяния электрона на ядре на угол γ происходит потеря энергии, следующая из законов сохранения энергии и импульса:

$$\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos \gamma) = \frac{4m}{M} E_0 \sin^2 \frac{\gamma}{2} \quad (1)$$

Где m и M – массы электрона и ядра, E_0 – энергия налетающего электрона. Из формулы (1) следует, что, например, при двукратном рассеянии на углы $\gamma/2$ электрон попадает в энергоанализатор с меньшей потерей энергии, чем при однократном рассеянии на угол γ . Таким образом, многократное упругое рассеяние приводит как к уширению, так и смещению пика в область меньших потерь энергии. Подробный анализ влияния данного эффекта на EPES сигнал в однокомпонентных материалах представлен в работе [3].

Последовательному учету влияния многократного упругого рассеяния на интенсивность сигнала СПУОЭ в многокомпонентных образцах посвящена настоящая работа. Необходимость учета многократного рассеяния иллюстрирует рис. 1.

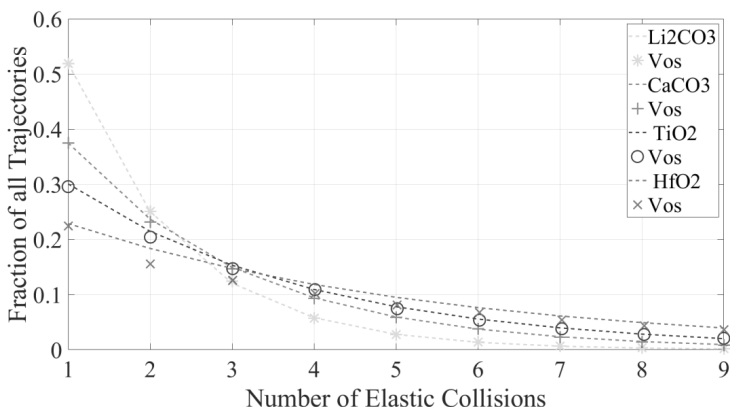


Рис.1 Суммарная интенсивность электронов, упруго отраженных от всех компонент соединений Li_2CO_3 , CaCO_3 , TiO_2 и HfO_2 , являющаяся результатом однократного, двукратного и т. д. процессов упругого рассеяния. Сплошные линии – расчет на основе теории, представленной в настоящей работе, кружки, крестики и звездочки – MC расчет [2].

Fig.1 The total intensity of electrons elastically reflected from all components of Li_2CO_3 , CaCO_3 , TiO_2 and HfO_2 compounds, which is result of single, double and so on elastic scattering processes. Solid lines – calculation based on the theory presented in this paper, circles, crosses and asterisks – MC calculation [2].

Особый интерес для нас будут представлять ситуации, когда в многокомпонентной мишени сечение упругого рассеяния на одной из компонент значительно превышает сечение упругого рассеяния на интересующей нас компоненте.

Примером здесь могут служить углеводородные образцы, в которых, если опираться на сечение Резерфорда, сечение упругого рассеяния на углероде в 36 раз превышает упругое сечение водорода. Для анализа возникшей ситуации рассмотрим схемы движения упруго рассеянных электронов, формирующих упругий пик в схемах однократного и двукратного упругого рассеяния.

Выберем для конкретного анализа ситуацию формирования EPES сигнала в случае, когда поток электронов фокусируется в энергоанализатор за счет отражения от тяжелой компоненты. Рассмотрим величину потери энергии электронов при рассеянии на угол δ на C, на отрезке ds :

$$\frac{d\Delta E}{ds} = \frac{2m}{M_C} E_0 n_C \int_0^\pi \omega_{elc}(\delta) (1 - \cos \delta) \sin \delta d\delta = \frac{4m}{M_C} E_0 n_C \sigma_{trc} = \frac{4m}{M_C} E_0 \frac{1}{l_{trc}} \quad (2)$$

Поскольку упругий пик формируют электроны, средний пробег которых не превышает IMFP, то потеря энергии электронов, многократно упруго рассеявшихся на C, составит величину:

$$\Delta E_{elc} = \frac{4m}{M_C} E_0 \frac{IMFP}{l_{trc}} \quad (3)$$

Оценки показывают, что для стандартных условий СПУОЭ экспериментов ΔE_{elc} составит сотые доли электронВольта. Фокусировка потока в энергоанализатор с рассеянием на вероятный угол упругого рассеяния приводит к уменьшению или увеличению потерь энергии на водороде на значение:

$$\Delta E_0 = \frac{2m}{M_0} E_0 \int_{-1}^1 \sin \theta d\theta (1 - \cos \theta) x_{elH}(\theta) \ll 0.1 eV \quad (4)$$

Представленные оценки показывают, что при наличии тяжелой компоненты в многокомпонентной мишени мы не сможем экспериментально зарегистрировать эффект смещения или уширения EPES пика. Основной целью настоящей работы является определение влияния многократного упругого рассеяния на отношение интенсивностей пиков в многокомпонентных образцах.

1. Vos M. //Ultramicroscopy. 2002, v.92, p. 143.
2. Vos M., Marmitt G.G., Grande P.L. //Surface and Interface Analysis. 2016, v. 48, № 7, p. 415.
3. Afanas'ev V.P., Afanas'ev M.V., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Efremenko D.S., Vos M.//Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2010, v. 177, p. 35.

COMPARISON OF THE SPATIAL DISTRIBUTION OF THE RADIATION OF EXCITED PARTICLES SPUTTERED FROM THE GARNETS AND METALS UNDER ION BOMBARDMENT

I.O. Afanasieva, M.O. Azarenkov, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, I.I. Okseniuk,
D.I. Shevchenko

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

The development of modern science and technology makes high demands on functional materials, a striking example of which is garnets, which are widely used as catalysts, components of magnetic devices, lasers, etc. [1-2]. To use garnets in the above areas, it is necessary to have information about radiation-induced processes occurring during the interaction of particle beams, in particular, ions, with the surface of these materials. When accelerated ions interact with the surface of a solid, a whole complex of processes is observed, one of which is the emission of excited particles of a solid, followed by the emission of electromagnetic radiation. Since the probability of the formation of an excited state in a knocked-out particle depends both on the physicochemical parameters of the solid and on the spectroscopic parameters of the excited state [3], the analysis of radiation provides information on the main processes of interaction of ions with a solid.

The chemical formula for garnets is $Y_3M_5O_{12}$, where M is a metal atom. The crystal formula of the compound can be written as $\{Y_3^{VIII}\} \{Me_2^{VI}\} \{Me_3^{IV}\} O_{12}$, where three Y ions in the (VIII) dodecahedron are surrounded by eight oxygen ions, and the M atoms are surrounded by four (in the tetrahedron - IV) and six (in the octahedron - VI) oxygen ions [4]. The properties of garnets substantially depend on the properties of the M atom. For example, the lattice parameter for yttrium iron (YIG) garnet is 1.2376 nm and for yttrium aluminum (YAG) garnets it is 1.2008 nm, the melting points are 1828 K and 2203 K, the thermal conductivities are 8 W/sm·K and 0.13 W/sm·K, respectively. In the work on purpose to elucidate the effect of the garnet structure on the composition of flying-off excited particles, the spatial distribution of the radiation of excited particles knocked out by argon ions with an energy of 20 keV from the surface of garnet crystals of two types (YIG and YAG), as well as metals (Fe, Al, Y) included in their composition, were studied.

Emission spectra in the wavelength range 250.0–800.0 nm were recorded and analyzed using a detection system consisting of a MDR-3 monochromator and a photomultiplier PhMP-106. The spectral sensitivity of the system was determined using a standard tungsten incandescent lamp. A special nozzle on the inlet slit of the monochromator allowed to move a

slit of 0.1 mm wide along the image of the halo region above the surface of the target, that permit to study the spatial distribution of the radiation of the flying-off particles.

The studies of the IFE spectra of garnets showed a significant difference in the spectral composition of the radiation for the chosen garnets [5]. The spectrum of radiation observed during ion bombardment of YIGs includes a large number of lines of the atomic spectrum of iron (Fe I). In the wavelength range of 400.0–600.0 nm for YIG, a continuous spectrum similar to that previously studied for transition metals was observed. Yttrium lines are practically

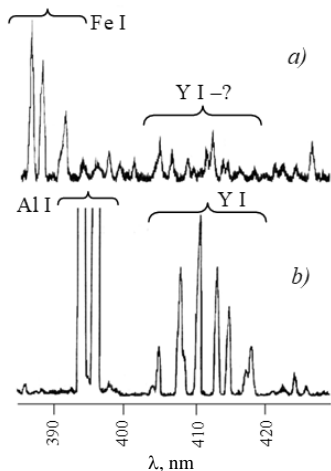


Fig.1. Fragments of the IFE spectra for (a) YIG and (b) YAG.

absent in the spectrum (Fig. 1a). At the same time, the emission spectrum of excited particles sputtered from the YAG surface contained a large number of intense lines of the atomic and ionic spectra of yttrium (Y I, Y II) (Fig. 1b) and a number of intense emissions of aluminum atoms (Al I). When comparing the emission spectra observed during the ion bombardment of YIG and Fe, which was part of it, it was found that a number of very intense lines of the Fe I spectrum were absent in the case of pure metal in comparison with YIG. There were no lines of aluminum ions (Al II, Al III) observed for metallic aluminum in the YAG emission spectrum [6]. In addition, two

lines of the spectrum Al I of $\lambda\lambda$ 257.5 nm and 669.6 nm were absent in the YAG spectrum, although they were observed for pure aluminum IFE spectra [7].

The analysis of the obtained experimental results allows us to draw a conclusion about the influence of the structure of the studied material on the processes of formation of excited particles. It is known that when a solid is bombarded with medium-energy ions, the excitation of particles in the excited state can occur as a result of various processes, including multiple collisions, the development of linear collisions, the break of chemical bonds [3], dense nonlinear collisions [8] and etc. Information on the type of process resulting in sputtering of particles can be got studying the energy spectra of these particles. To study the energy spectra, we used a method based on measuring the spatial extension of the halo of excited particles flying away from the surface of a solid body.

It follows from the obtained results that both the excited iron, aluminum, and yttrium atoms, and the yttrium ions knocked out of garnets, belong to two velocity groups of particles (Fig.2): slow (kinetic energy of the order of 100 eV) and fast (kinetic energy of several keV). In addition, for some lines present in the spectra of garnets, it was possible to record the radiation of very slow particles. For example, for the $\lambda 385.9$ nm Fe I line, the kinetic energy for pure iron particles was 150 eV, while for YIGs they were in the range of 10–14 eV.

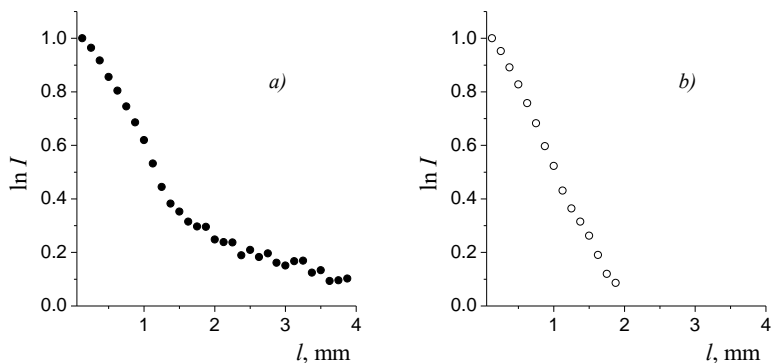


Fig. 2. The typical view of the spatial distribution of excited particles radiation:
(a) $\lambda 412.8$ nm Y I; (b) $\lambda 371.0$ nm Y II.

Based on the analysis of the results obtained in the studies of the spatial distribution of excited particles knocked out from garnets and corresponding metals, the contribution of various processes occurring during ion bombardment of garnets of different composition in the yields of excited particles in different electronic states was established. The explanation of the differences in spectral composition observed in the study of two types of garnets and the metals being part of their composition, was given.

1. E.J.J. Mallmann I, A.S.B. Sombra, J.C. Goes, P.B.A. Fechine, Solid State Phenomena. 202 (2013) 65.
2. Yoshiaki Shimokusu, Seiji Fukumoto, Michisuke Nayama, Takashi Ishide, Shuho Tsubota, Technical Review 38 (2001) 1.
3. V.V.Bobkov, V.V. Gritsyna, V.T. Gritsyna, I.A. Afanas'eva, and D.I. Shevchenko, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 10 (2016) 1239.
4. Makiyyu Abdullahi Musa, Raba'ah Syahidah Azis, Nurul Huda Osman, Jumiah Hassan, Tasiu Zangina, Results in Physics. 7 (2017) 1135.
5. N.A. Azarenkov, I.A. Afanas'eva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, V.T. Gritsyna, A.A. Peretyatko, D.A. Ryzhov, D.I. Shevchenko, Vacuum. 105 (2014) 91.
6. S. S. Pop, V. G. Droblich, S. A. Evdokimov, I.P. Zapesochnyiy, ZhTF. 52 (1982) 452 (in Russian).
7. V.T. Gritsyna, V.V. Bobkov, S.P. Gokov, V.V.Gritsyna, D.I. Shevchenko, Vacuum. 82 (2008) 888.
8. S. F. Belykh, A. B. Tolstoguzov, and A. A. Lozovan, JETP Letters. 101 (2015) 638.

РАСЧЕТ ЯДЕРНЫХ ТОРМОЗНЫХ СПОСОБНОСТЕЙ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

CALCULATION OF NUCLEAR STOPPING IN THE SEMICLASSICAL APPROXIMATION

П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев
P.Yu. Babenko, A.N. Zinoviev

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

The paper presents the results of calculating nuclear stopping powers in the semiclassical approximation. It was found that in the presence of a well in the interatomic interaction potential, an additional maximum appears on the dependence of nuclear stopping powers on the energy of the bombarding particles. When using the universal potential without a well, this feature is absent.

Знание потерь энергии при торможении частиц в веществе необходимо для ионной имплантации, при производстве тонких пленок, для развития методов анализа поверхности, очистке поверхности, при воздействии на стенки термоядерных устройств, при повреждении материалов в ядерных реакторах. Для описания торможения частиц в веществе используется подход, который различает потери энергии, связанные с упругим рассеянием налетающей частицы на ядрах атомов мишени (ядерные тормозные способности, ЯТС), и электронные тормозные способности (ЭТС), связанные с возбуждением и ионизацией взаимодействующих атомов. Для легких атомов при энергиях выше нескольких кэВ доминируют ЭТС. В пристеночной плазме токамака, где энергии частиц составляют 10-200 эВ, доминируют ЯТС. Понимание взаимодействия частиц плазмы с первой стенкой токамака является одной из основных проблем, которые необходимо решить для успешной работы токамака-реактора.

В расчетах и при компьютерном моделировании взаимодействия частиц с твердым телом часто используется "универсальный" потенциал ZBL [1]. При более точных расчетах используются потенциалы, полученные в приближении функционала плотности (DFT - потенциалы) [2,3]. На рис. 1. приведены потенциалы ZBL и DFT для системы Н-С в зависимости от расстояния между атомами. В потенциале DFT присутствует яма глубиной $U_0=3.5$ эВ.

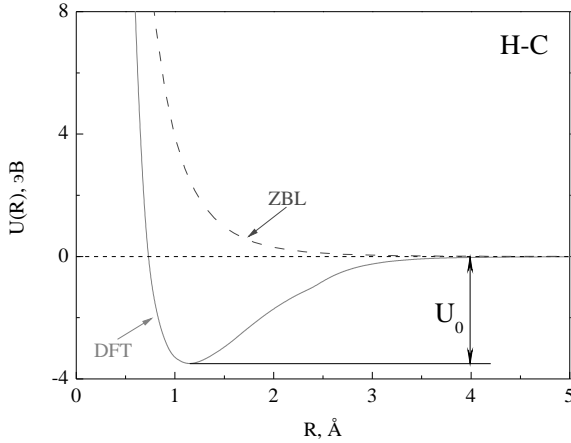


Рис. 1. Зависимость потенциала взаимодействия от расстояния между атомами для пары H-C. Штриховая линия – потенциал ZBL, сплошная линия – потенциал DFT. Глубина ямы в потенциале обозначена U_0 .

Применимость квазиклассического рассмотрения задачи сводится к условию:

$$\left| \frac{d \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)}{dx} \right| \ll 1$$

где, $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ - дебройлевская длина волны частицы, x – координата частицы. Таким образом, длина волны частицы должна мало меняться на протяжении расстояний порядка, характерных для изменения потенциала. В нашем случае это расстояние при малых энергиях совпадает с размером потенциальной ямы $a \sim 1 \text{ \AA}$. Критерий $\lambda/2\pi < 0.1a$ выполняется для атома водорода вплоть до энергий $E > 0.3 \text{ эВ}$.

Если вернуться к критерию применимости классических расчетов, то обычный критерий применимости квазиклассики для описания рассеяния $\theta \gg 1$ в случае расчета транспортного сечения или ЯТС сводится к более простому условию $\ell \gg 1$, т.к. основной вклад в сечение ЯТС вносят углы порядка $\theta \sim 1$.

Сечение ядерного торможения S_n выражается через транспортное сечение Q_{tr} следующим образом:

$$S_n = Q_{tr} \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0$$

здесь M_1 и M_2 – массы сталкивающихся частиц, E_0 – энергия налетающей частицы в ЛСК.

Мотт и Мор [4] предложили для транспортного сечения формулу:

$$Q_{tr} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_l - \delta_{l+1})$$

здесь k – импульс в СЦМ, ℓ – орбитальное квантовое число, δ_ℓ – фаза рассеяния.

Фаза δ_ℓ в квазиклассическом приближении определяется выражением [5]:

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left[\sqrt{2\mu[E_{cms} - U(r)] - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2}} - k \right] dr + \frac{\pi}{2} \left(l + \frac{1}{2} \right) - kr_0$$

где r – межъядерное расстояние, μ – приведенная масса ($\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$), E_{cms} – энергия в СЦМ, U – потенциал межатомного взаимодействия.

Здесь r_0 – корень уравнения:

$$2\mu[E_{cms} - U(r_0)] - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r_0^2} = 0$$

Результаты расчетов ядерных тормозных потерь в квазиклассическом приближении приведены на рис. 2. Они хорошо согласуются с расчетом с помощью классической механики, когда применимо понятие траектории.

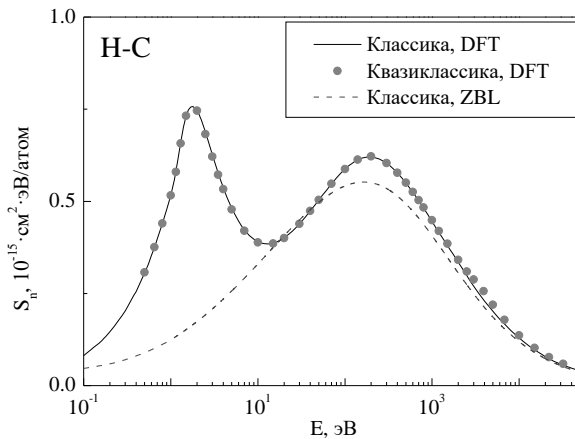


Рис. 2. Зависимость сечения ядерного торможения от энергии налетающей частицы для пары Н-С. Штриховая линия – "классика" и потенциал ZBL, сплошная линия – "классика" и потенциал DFT, точки – "квазиклассика" и потенциал DFT.

Совпадение результатов расчетов по классической механике и в квазиклассическом приближении связано с тем фактом, что при расчете транспортного сечения критерий применимости $\ell \gg 1$ выполняется вплоть до тепловых энергий.

Для всех систем с потенциальной ямой в зависимости сечения ЯТС наблюдается дополнительный пик при небольших энергиях соударения (рис. 3).

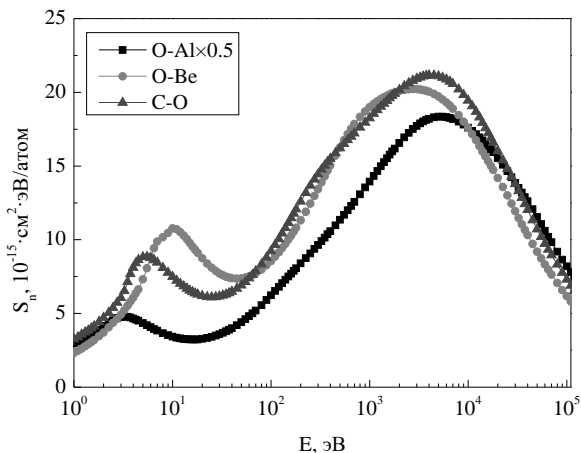


Рис. 3. Зависимость сечения ЯТС от энергии соударения для различных систем.

Видно, что при наличии ямы в потенциале взаимодействия в зависимости сечения ядерного торможения появляется максимум. То есть использование универсального потенциала может приводить к существенным ошибкам в определении тормозных способностей частиц. Наличие дополнительного максимума должно обязательно учитываться при расчете тормозных потерь частиц в пристеночной плазме токамак-реактора.

1. J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The stopping and range of ions in solids. v.1 N.Y. Pergamon, 1985.
2. A.N.Zinoviev, K.Nordlund, NIMB 406 (2017) 511.
3. D.S.Meluzova, P.Yu.Babenko, A.P.Shergin, K.Nordlund, A.N.Zinoviev, NIMB 460 (2019) 4.
4. Н.Мотт, Г.Месси, Теория атомных столкновений. Москва: Мир, 1969.
5. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Квантовая механика. Москва: Наука, 1989.

РЕАЛИЗАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО ОЖЕ – ПЕРЕХОДА ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ КОРПУСКУЛЯРНЫМИ ЗОНДАМИ

IMPLEMENTATION OF NON-EQUILIBRIUM AUGER - TRANSITION DURING SPRAYING OF SURFACES BY CORPUSCULAR PROBES

Е.Р. Бурмистров^а, Л.П. Авакянц^б

E.R. Burmistrov^a, L.P. Avakyan^b

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра общей физики, Россия, 119991,
Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2.*

E-mail: ^aeugeni.conovaloff@yandex.ru, ^bavakants@genphys.phys.msu.su

Теоретически обосновывается предположение о возможности возбуждения неравновесного Оже – перехода в рамках эмиссионной Оже - спектроскопии. Проведено вычисление вероятности неравновесного Оже – перехода, его скорости, а также снят Оже – спектр с целью выявления в нем локальных неоднородностей, отвечающих проявлению неравновесного Оже - эффекта. Результаты показывают, что эмиссия неравновесного Оже – электрона атомной структурой характеризуется временем релаксации $\tau \sim 10^{-14}$ с.

Theoretically, the assumption is based on the possibility of excitation of non-equilibrium Auger - transition within the framework of emission Auger - spectroscopy. The probability of the non-equilibrium Auger transition, its speed was calculated, and the Auger spectrum was also removed in order to identify local inhomogeneities in it that correspond to the manifestation of the non-equilibrium Auger effect. The results show that the emission of the non-equilibrium Auger-electron by the atomic structure is characterized by a relaxation time of 10^{-14} s.

Распыление частицами корпускулярных зондов многокомпонентных и многофазных поверхностей представляет большой интерес как с точки зрения получения более полной картины состояния атомов приповерхностного слоя, так и для решения ряда прикладных задач [1]. Это стало темой обсуждения нескольких докладов международной конференции «ВИМС-18», «ВИМС-19» [2]. Актуальность проводимых нами исследований обоснована получением дополнительной информации из Оже – спектров в процессе совершенствования оптических устройств, в частности, разрешающей способности анализаторов в оптических установках. Действительно, апертура детекторов и анализаторов настроена таким образом, что значительная часть информации теряется при регистрации спектров в рамках эмиссионной Оже – спектроскопии [3]. В частности, теряется информация об особенностях возбужденных атомных структур, о наличии которых свидетельствуют дополнительные амплитудные пики в Оже – спектрах и которые не регистрируются из-за узкого выбранного диапазона энергий.

Выявление специфических особенностей на экспериментальном Оже – спектре является тем основанием, на котором построена концепция исследования. Сущность требований сводится к выделению и детальному исследованию спектрального участка, отвечающего всем возникшим в результате Оже – процесса электронам. В ходе исследований установлены локальные неоднородности в возрастающем продифференцированном участке спектра и характерные амплитудные пики, характеризующие вклад неравновесных Оже – электронов в регистрируемый сигнал.

Таким образом, увеличение селективности в процессе интерпретации Оже – спектра приводит к обнаружению принципиально новых особенностей, затрагивающих зонную структуру валентных состояний атомных оболочек и остовных уровней поверхности.

Рис. 1. демонстрирует энергетическую схему возникновения неравновесного Оже – перехода с участием электронной пары, локализованной на К-слое, а также электронно-дырочной пары на L-слое.

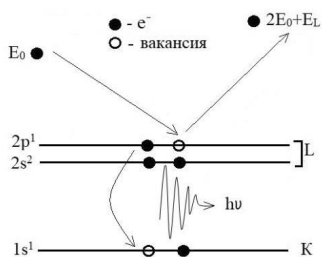


Рис.1. Энергетическая диаграмма электронного обмена с участием связанных и свободных электронов

Скорость частиц зонда по порядку величины сравнима с энергией связи $1s^1$ -электронов с ядром, что делает возможным выбивание $1s^1$ -электрона и образование вакансии на К-слое (рис.1.). Неравновесный Оже-переход заключается в том, что вакансия на L-слое заполняется электроном зонда, который не растратил энергию в приповерхностных слоях. Данный электрон получает энергию, выделяющуюся в результате перехода непарного носителя заряда $2p^1 \rightarrow 1s^1$, и эмитирует с поверхности. Принципиально важно отметить, что неравновесный Оже - переход наблюдается в том случае, если электрон зонда, занявший $2p^2$ -состояние, не испытал рассеяния на узлах кристаллической решётки и электронных оболочках других атомов. Развивая эту концепцию, можно сделать вывод, что атомная система избавляется от избыточной энергии за счёт излучения неравновесного Оже - электрона с энергией выше, чем у частиц, попадающих на исследуемую поверхность.

Оценим численно возможность реализации неравновесного Оже – перехода. В случае нормальной Оже рекомбинации вероятность в первом порядке теории возмущений электронно-электронного взаимодействия вычисляется по формуле [3]

$$W_A = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) \left| \int \phi_f(r_1) \psi_f(r_2) U \phi_i(r_1) \psi_i(r_2) dV_1 dV_2 \right|^2, \quad (1)$$

где M_{fi} - матричный элемент кулоновского взаимодействия, $\rho(k) = mV k \cdot d\Theta / 8\pi^3 \hbar^2$ - плотность состояний, $d\Theta = \sin \theta d\theta d\varphi$ - элемент телесного угла, $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2 / (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ - потенциал взаимодействия частицы зонда и электрона в атомной структуре с волновыми функциями до $\phi_i(\vec{r}_1), \phi_f(\vec{r}_1)$ и после $\psi_i(\vec{r}_2), \psi_f(\vec{r}_2)$ взаимодействия.

Волновые функции KLL - перехода в водородоподобном атоме имеют стандартный вид (см., например, [3]). Эмиссия неравновесного Оже - электрона обусловлена тем, что вакансию на L – слое занимает первичный электрон. Следовательно, вместо волновой функции p - состояния следует использовать плоскую волну де - Бройля. Вероятностные функции принимают

$$\phi_i(\vec{r}_1) = \frac{1}{a\sqrt{a}} e^{(ik\vec{r}_1 C_1)}, \phi_f(\vec{r}_1) = \frac{2}{a\sqrt{a}} e^{(-\vec{r}_1/a)}, \psi_f(\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(ik\vec{r}_2 C_2)}, \psi_i(\vec{r}_2) = \frac{A\vec{r}_2}{a^2\sqrt{6a}} e^{(-\vec{r}_2/2a)}. \quad (2)$$

Соответствующую вероятность неравновесного Оже - перехода можно оценить с помощью нахождения интеграла следующего вида

$$\begin{aligned} W_A &= R' \left\{ \iiint \int A^2 \exp(-1/a \cdot (2r_1 + r_2)) (1/r_2 + (r_1/r_2^2)) (C_1 C_2 + S_1 S_2)^2 r_2^2 r_1^2 r_2^2 S_1 S_2 d r_1 d r_2 d \theta_1 d \theta_2 \right\} = \\ &= R' \left\{ \iiint \int A^2 \exp(-1/a \cdot (2r_1 + r_2)) r_1^2 r_2^2 S_1 S_2 d r_1 d r_2 d \theta_1 d \theta_2 + \right. \\ &\quad + 2 \iiint \int A^2 \exp(-1/a \cdot (2r_1 + r_2)) r_1 (C_1 C_2 + S_1 S_2) S_1 S_2 d r_1 d r_2 d \theta_1 d \theta_2 + \\ &\quad \left. + \iiint \int A^2 r_1^4 \exp(-1/a \cdot (2r_1 + r_2)) (C_1 C_2 + S_1 S_2)^2 S_1 S_2 d r_1 d r_2 d \theta_1 d \theta_2 \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

где $C_1 = \cos \theta_1, C_2 = \cos \theta_2, S_1 = \sin \theta_1, S_2 = \sin \theta_2$; $Y_{10}(\theta_2, \varphi_2) = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} C_2 = A, R' = 4\sqrt{2} e^4 m / 3 a^{12} \hbar^3$.

Результаты расчёта интеграла (3), отвечающего KLL переходам с эмиссией неравновесного Оже - электрона для водородоподобного атома показывают, что данный процесс характеризуется вероятностью $W_A = 0.54 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

В таблице 1 представлены теоретически рассчитанные по формуле (3) значения W_A и времена жизни возбуждённого состояния атомной структуры $\tau = 1/W_A$. Приведены атомные массы химических элементов с учётом изотопического состава m .

Теоретические значения неравновесных Оже - переходов. Представлены данные энергетического уширения вторичных частиц

Порядковый номер	Элемент	$W_A, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$\tau, 10^{-14} \text{ с}$	$\Gamma, \text{ эВ}$
35	Vg	0.78	2.15	4.8
11	Na	0.50	1.98	5.2
12	Mg	0.54	1.82	5.7

В таблице приняты обозначения, согласно которым Γ - ширина спектральной линии, соответствующая энергетическому распределению частиц во вторичном потоке; W_A, τ - вероятность и время неравновесного Оже – перехода в возбуждённой атомной структуре.

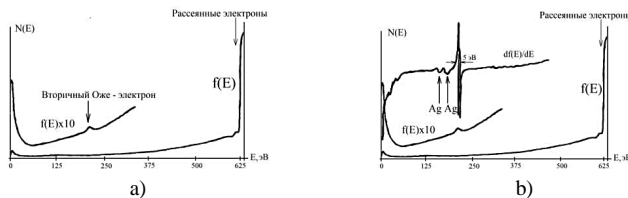


Рис.2. а) Усиленный в 10 раз результат первого дифференцирования экспериментального Оже – спектра; б) Результат второго дифференцирования и выявленные фундаментальные переходы

В целях выявления локальных пиков было произведено усиление Оже – спектра в 10 раз и его дальнейшее дифференцирование $f(E) = dN(E)/dE$, что представлено на рис.2.а). На рис.2.б) представлен результат второго дифференцирования Оже – спектра. Установлено, что спектральная ширина локального максимума, изображенного на рис.2. б) определяется наличием во вторичном потоке неравновесных Оже – электронов. Неравновесные Оже – электроны не могут усиливать сигнал, однако вносят основной вклад в его уширение. При этом полуширина локального максимума, лежащая в области больших значений энергии, является огибающей спектральных линий, отвечающих неравновесным Оже – электронам во вторичном потоке.

Авторы работы полагают, что эффект неравновесного Оже – перехода можно наблюдать не только с помощью Оже – электронной спектроскопии, но и при возбуждении атомов твердых тел ионами средних или высоких энергий и фотонными зондами.

Литература

1. Зельцер И.А., Моос Е.Н., Кукушкин С.А. // Письма в ЖТФ. 2008. № 13. С. 56 - 60.
2. Абгарян В.К., Гидаспов В.Ю., Надирадзе А.Б., и др. // Письма в ЖТФ. 2019. 45. № 4. С. 4 - 6.
3. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц, Квантовая механика, Москва: Наука, 1977.

АНИЗОТРОПИЯ ЭНЕРГИИ ОТДАЧИ ПРИ БОМБАДИРОВКЕ МОНОКРИСТАЛЛА
МЕДЛЕННЫМИ ИОНАМИ
ANISOTROPY OF THE RECOIL ENERGY DURING BOMBARDMENT OF A SINGLE
CRYSTAL BY SLOW 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*

The recoil energy has been calculated for the bombardment of the (001) surface edge of a vanadium single crystal by K^+ ions ($E_0 = 10 - 50$ eV) in the [110] and [100] crystallographic directions, and the anisotropy for transfer of the maximal energy to one atom from the group of (3 - 5) atoms, simultaneously participating in interaction, has been revealed. The energy thresholds of sputtering in the indicated directions have been also determined.

В работе [1] представлены результаты компьютерных расчетов энергии отдачи $E_{от}$, передаваемой атомам монокристалла ванадия ионами K^+ и Ar^+ с начальной энергией бомбардировки $E_0 = 10 - 100$ эВ. Расчет проводился методом молекулярной динамики в рамках модели многочастичных взаимодействий. Проведена численная томография поверхностной грани (001) и установлены места максимальной передачи энергии. Выбор ионов калия и аргона был сделан специально, чтобы убедиться, влияет ли структура их электронных оболочек при практически одинаковой массе на результаты исследований. Оказалось, что с энергетической точки зрения никакого влияния не обнаружено. Величина энергии отдачи от этих ионов совершенно одинакова в пределах ошибок численного эксперимента.

В качестве приложения полученных результатов был предложен метод определения пороговой энергии $E_{пор}$ распыления. Если предположить, что максимальная энергия отдачи $E_{от\ max}$, полученная атомом мишени от иона в процессе бомбардировки, равна энергии связи $E_{св}$ металла и достаточна для его распыления, то,

рассчитав $E_{от\ max}$ для разных E_0 , можно найти и порог распыления для данного металла из построенной зависимости $E_{от\ max}(E_0)$. Та минимальная энергия E_0 , для которой $E_{от\ max} = E_{св}$ и будет являться порогом распыления.

Целью настоящей работы является изучение влияния ориентации кристалла относительно плоскости падения ионов на величину максимальной энергии отдачи и, соответственно, на величину пороговой энергии распыления.

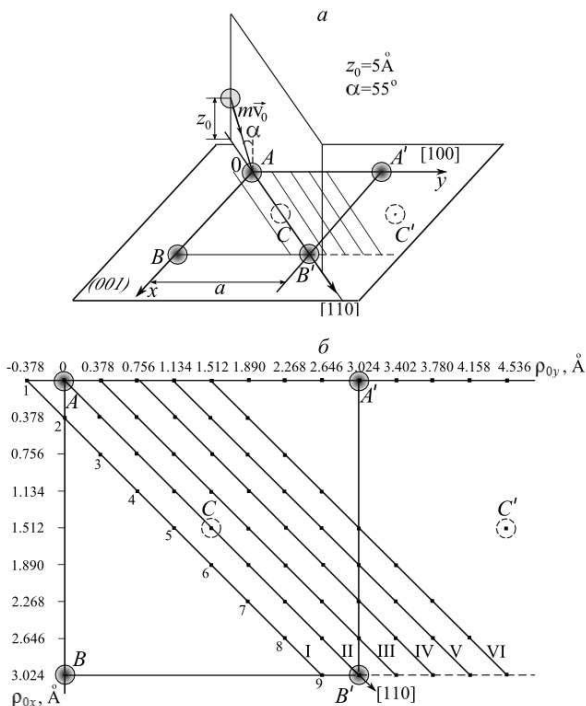
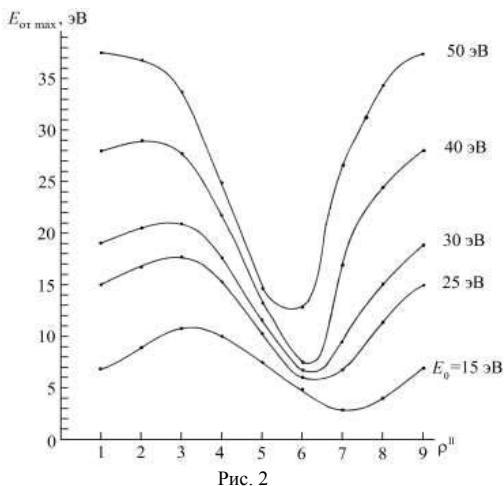


Рис. 1

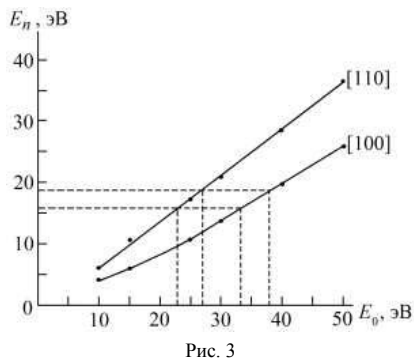
На рис. 1, а показана геометрия падения ионов на мишень. В отличие от [1], где плоскость падения ионов на поверхностную грань (001) совпадала с направлением [100], в данном случае плоскость падения проходит вдоль направления, параллельного или совпадающего с кристаллографическим направлением [110]. Расчеты энергии отдачи проводили для разных прицельных параметров $\rho(\rho_{0x}, \rho_{0y})$, соответствующих точкам падения ионов на мишень (точки 1–9) в определенных направлениях (I–VI) (рис. 1, б). Анализ результатов показал, что наибольшую энергию отдачи атомы

получают в случае, когда ион движется в плоскости, совпадающей с направлением [110] (направление II).

На рис. 2 показана для разных энергий бомбардировки E_0 зависимость максимальной энергии отдачи $E_{от\ max}$, получаемой одним из группы (3–5) атомов кристалла ванадия, участвующих одновременно в столкновении с ионом K^+ , от прицельного параметра ρ^{II} для направления II. Из рисунка следует, что наибольшая максимальная энергия отдачи E_n приходится на точки падения 1–3.



На рис. 3 приведена зависимость наибольшей E_n из всех возможных максимальных значений энергии отдачи $E_{от\ max}$, переданной атому, от энергии бомбардировки для кристаллографического направления [110]. На том же рисунке в качестве сравнения приведена зависимость $E_n(E_0)$ для той же грани (001), но когда движение иона происходит в плоскости, совпадающей с кристаллографическим направлением [100] [1]. Видно, что кривая зависимости $E_n(E_0)$ для направления [110] идет выше, чем для направления [100], т.е. имеет место анизотропия максимальной энергии отдачи при движении иона в плоскостях, совпадающих с разными кристаллографическими направлениями.



Предполагая, что наибольшая из максимальных энергий отдачи E_n равна энергии связи $E_{св}$, можно из рис. 3 найти пороговую энергию распыления. По

Странскому [2] для металлических кристаллов энергия связи аддитивна и для ее определения учитывается взаимодействие только ближайших первых и вторых соседей. (Для низко индексных граней имеется взаимодействие только между ближайшими соседями). Полная величина энергии связи определяется числом первых и вторых ближайших соседей, которым соответствуют энергии ϵ_1 и $\epsilon_2 < 0,1 \cdot \epsilon_1$ на каждую связь соответственно. Для ОЦК-кристалла в полукристаллическом положении энергия связи атома решетки $E_{св}$ в точности равна энергии решетки (в расчете на один атом) $(3/6)$ или $E_{св} = 3 \cdot \epsilon_1 + 6 \cdot \epsilon_2$, где «тройка» и «шестерка» указывают число первых и вторых соседей соответственно. Приняв энергию ϵ_1 равной энергии сублимации металла, для ванадия $\epsilon_1 = 5,3$ эВ/ат, энергия связи будет равна $E_{св} = (15,9 + (< 3,18))$ эВ, т.е. полная величина энергии связи лежит в пределах $15,9 < E_{св} < 19,08$ эВ. Следовательно, согласно рис. 3 порог распыления грани (001) ванадия для направления [100] лежит в пределах $33,2 < E_{пор} < 38$ эВ, а для направления [110] он лежит в пределах $23 < E_{пор} < 27$ эВ.

Таким образом, анизотропия максимальной энергии отдачи приводит к анизотропии пороговой энергии распыления монокристалла металла.

[1] В.В. Евстифеев, Н.В. Костина, Известия РАН, сер. физ. 84,6 (2020) 870.

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

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ТОНКИХ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФТОРИДА ЛИТИЯ С СЕРЕБРЯНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ НА АМОРФНОЙ ПОДЛОЖКЕ**

**X-RAY DIFFRACTOMETRY OF THIN POLYCRYSTALLINE FILMS OF LITHIUM
FLUORIDE WITH SILVER NANOPARTICLES ON AN AMORPHOUS SUBSTRATE**

Н.А. Иванов¹, В.Л. Паперный², С.С. Колесников¹, Л.И. Брюквина³, С.А. Небогин¹

N.A. Ivanov¹, V.L. Paperny², S.S. Kolesnikov¹, L.I. Bryukvina³, S.A. Nebogin¹

¹*Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул.*

Лермонтова 83, 664074, Иркутск, Россия, ivnik@istu.edu

²*Иркутский государственный университет, ул. К.Маркса, 1, 664003, Иркутск, Россия.*

³*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, ул. Лермонтова 130А,
664033, Иркутск, Россия, baikal@ilph.irk.ru*

¹*Irkutsk National Research Technical University, st. Lermontova 83, 664074, Irkutsk, Russia,
ivnik@istu.edu*

²*Irkutsk State University, K.Marks str., 1, 664003, Irkutsk, Russia*

³*Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics SB RAS, st. Lermontova 130a, 664033,
Irkutsk, Russia, baikal@ilph.irk.ru*

Crystalline films of lithium fluoride with nanosized metallic silver particles were studied by X-ray diffractometry. Silver forms nanoparticles with orientation (111) at parallel deposition, and a polycrystalline film at sequential deposition. The lithium fluoride film is polycrystalline, each particle of which is an ideal single crystal ~ 100 nm in size.

Выбор кристаллических пленок фторида лития (LiF) обусловлен тем, что кристаллы LiF с простой кубической структурой являются удобными модельными объектами для исследования [1-5]. В них сравнительно легко создаются F_2 , F_3^+ , F_2^+ и другие люминесцирующие центры окраски в процессе радиационного облучения [6,7]. Металлические наночастицы и собственные радиационные дефекты в большой концентрации производятся методом ионной имплантации в LiF [8]. Фторид лития с центрами окраски является эффективной лазерной средой, на основе которой разработан ряд перестраиваемых по частоте лазеров. Перспективность исследования кристаллов LiF с металлическими наночастицами обусловлена возможностью получения высоких коэффициентов усиления за счет влияния локального поля наночастиц на квантовые переходы лазерно-активных центров окраски. Эффективность вызванных светом нелинейных процессов в области нахождения наночастицы зависит от нескольких параметров наночастиц: типа металла, концентрации, формы частиц, их упорядоченности, ориентации наночастиц относительно направления поляризации

падающего излучения. Задачами исследования были выяснение структуры кристаллических пленок LiF на аморфной подложке и механизма формирования наночастиц, влияния условий создания пленок на концентрацию и размеры металлических наночастиц. Все эти факторы в конечном итоге существенно влияют на оптические характеристики и на вероятности квантовых переходов в люминесцирующих центрах и на эффективность процессов рассеяния.

Методом получения композитов на основе кристаллов LiF с наноразмерными металлическими частицами являлось термическое осаждение кристаллической пленки на аморфную подложку с одновременным или последовательным напылением серебра. В качестве подложки использовались полированные пластинки из натриево-кальциевого силикатного стекла (НКСС). Выбор аморфного материала в качестве подложки обусловлен тем, что при напылении на кристаллический материал происходит рост кристаллической пленки с ориентацией кристаллических плоскостей, заданной подложкой. В случае аморфной подложки можно варьировать направление кристаллизации пленки путем изменения условий напыления.

Исследуемые образцы

Было исследовано три образца с параллельным напылением LiF и Ag на стеклянную подложку. Первый образец с напылением 10 мг Ag и 220 мг LiF (10T^{''}). Второй – с напылением 98 мг Ag и 800 мг LiF (98T^{''}). Третий – с напылением 44 мг Ag и 200 мг LiF (44T^{''}). Напыление производилось при подогреве подложки до 320 °С.

Дифракционные спектры

Исследование кристаллической структуры образцов пленок и определение ориентации кристаллитов в поликристаллических пленках производилось методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu.

На рисунке 1а показаны для образца с параллельным напылением 10T^{''} два пика, соответствующие отражениям (111) и (200) решетки LiF (в диапазоне 36-48 градусов 2θ). Из рисунка видно, что пик (200) существенно интенсивнее, что свидетельствует о преимущественной ориентации слоев в пленке LiF параллельно плоскости стеклянной подложки. Отражений от плоскостей решетки серебра не наблюдалось. Сравним эти данные с данными, полученными для образца с аналогичным количеством серебра, но при последовательном напылении – с напылением слоя Ag 10 мг и слоя LiF (10T1) (рис. 1 б). На рис. 1б присутствуют пики, соответствующие отражениям от плоскостей (111) решетки серебра, при этом отражений от плоскостей (200) не наблюдается, что

свидетельствует о том, что в образце 10T1 серебряные пленки состоят из частиц с наиболее предпочтительной ориентацией в направлении [111].

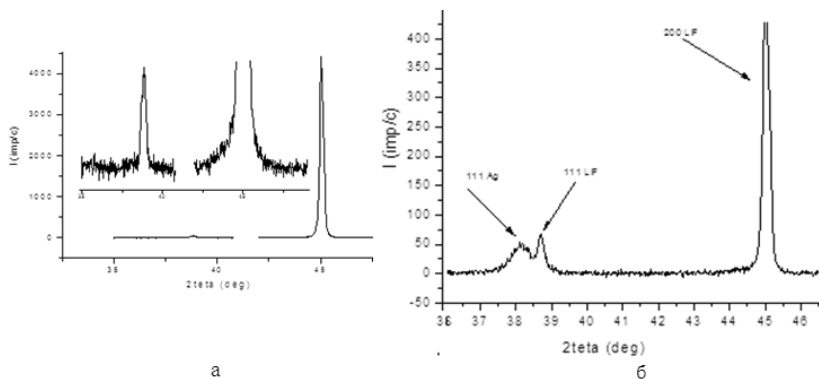


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы образцов 10T'' (а), 10T1 (б).

Проведенное сравнение показывает, что при последовательном напылении серебро дает дифракционную картину, но при этом кристаллизуется в виде тонкой пленки. Отсутствие пиков, соответствующих решетке серебра в данных для образца 10T'' (рис. 1а) говорит о том, что при параллельном напылении серебра в такой концентрации, оно растворяется в решетке LiF, возможно в дислокациях или других протяженных дефектах, в виде скоплений, не образуя тонкую пленку. Сделав рентгенограмму еще одного образца 50T с последовательным напылением с большей концентрацией серебра (было напылено 200 мг LiF, затем 50 мг Ag, снова 200 мг LiF), нами были получены пики, соответствующие дифракционным отражениям от плоскостей (111) и (200) решетки серебра. Таким образом, при параллельном напылении серебро встраивается в решетку LiF в виде скоплений металлических дефектов, не имеющих характерных признаков кристаллитов, а при последовательном напылении в той же концентрации серебро образует поликристаллическую пленку, состоящую из нанокристаллитов серебра разной ориентации.

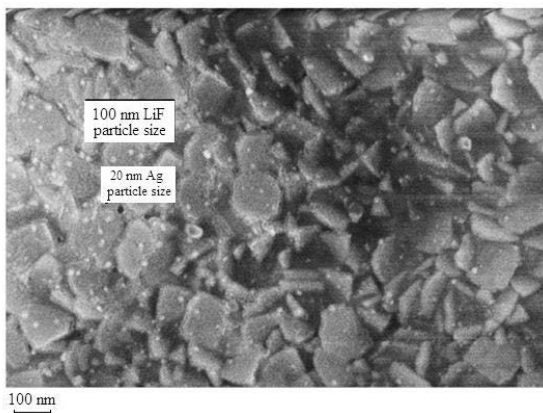
Определение ОКР

Для определения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовался метод подгонки профилей дифракционных линий к функции «voigt». Результаты расчетов средних размеров ОКР приведены в таблице (рис. 2а).

Табл. 1. Результаты данных по средним размерам ОКР

Образец	ОКР (Ag), нм	ОКР (LiF), нм
10Т''	--	124.1
10Т1	15.3	98.2
98Т''	26.7	83,3
44Т''	25.3	74.7

а



б

Рис. 2. Результаты данных по средним размерам ОКР (а), снимок сканирующего электронного микроскопа образца 10Т1 (б).

Из представленных данных (рис. 2а) следует, что размеры ОКР серебра растут с увеличением его концентрации, а в двух последних образцах 98Т'' и 44Т'', где концентрация серебра одинакова, размеры ОКР серебра примерно одинаковые. Кроме того, из этих данных следует, что размеры ОКР LiF, наоборот, уменьшаются с ростом концентрации серебра. Данные табл. 1 подтверждает снимок сканирующего электронного микроскопа (рис. 2б). Частицы серебра имеют размеры преимущественно несколько меньше 20 нм. Размеры частиц LiF на данном рисунке имеют величину порядка 100 нм, что вполне согласуется с данными, представленными в табл. 1. Из этого следует, что средние размеры ОКР соответствуют размерам самих частиц, т.е. каждая частичка представляет собой монокристалл.

- [1] N.A. Ivanov, L.I. Bryukvina, D.S. Glazunov. IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser. 1115 (2018) 052031.
- [2] L.I. Bryukvina, N.A. Ivanov, D.S. Glazunov. AIP Conf. proceed. 2069 (2019) 020008/10.
- [3] Н.А. Иванов, С.А. Небогин, Л.И. Брюквина. Изв. РАН. Сер. физ. 83 (2019) 365.
- [4] N. A. Ivanov, L. I. Bryukvina, D. S. Glazunov. , IOP Conf. Ser.: J. Phys.: 1115 (2018) 052031..
- [5] Lyubov Bryukvina, Nikolay Ivanov, Sergey Nebogin. J. Phys. Chem. Sol. 120 (2018) 133.
- [6] С.А. Небогин, Л.И. Брюквина, Н.А. Иванов, М.Д. Зимин. Хим. Физ. 37 (2018) 11.
- [7] Lyubov Bryukvina. Open Access Journal of Chemistry. 4 (2020) 01.
- [8] S.A. Nebogin, N.A. Ivanov, L.I. Bryukvina, N.V. Shipitsin, V.L. Papernyi. PNFA. 29 (2018) 36.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В
ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ
SIMULATION OF ELECTRONIC TERMS OF DIATOMIC MOLECULES IN THE
FIRST ORDER OF PERTURBATION THEORY**

В.П. Кошечев¹, Ю.Н. Штанов²
V.P. Koshcheev¹, Yu.N. Shtanov²

¹НИУ МАИ, филиал «Стрела», г. Жуковский, Моск. обл., Россия, koshcheev1@yandex.ru;

²Тюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, г. Сургут, Россия

В первом порядке теории возмущений вычислена поправка к электронным термам двухатомной молекулы с учетом принципа Паули.

In the first order of the perturbation theory, the correction to the electronic terms of a diatomic molecule is calculated taking into account the Pauli principle.

Новый подход к вычислению потенциальной энергии взаимодействия двух атомов [1, 2] удовлетворительно описывает результаты эксперимента для атомов благородных газов, если атомный форм-фактор изолированного атома выбран в приближении Мольера. Следуя [3] построим электронные термы двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений.

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.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$$

$$E = E^0 + E^1 + \dots$$

Электронные термы двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории

возмущений

$$E^1(r) = \langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle, \quad (3)$$

где $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ были введены Дираком [4].

Гамильтониан представим H^0 в виде

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0,$$

где H_i^0 – гамильтониан i -го атома; $i=1,2$.

Решение уравнения Шредингера $H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0$, будем искать в виде

$$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0, \quad E^0 = E_1^0 + E_2^0,$$

где уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид

$$H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0, \quad (4)$$

где $\psi_i^0 = \psi_i^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iz_i})$.

Известно [5], что с помощью вариационного принципа из стационарного уравнения Шредингера (4) можно построить уравнение Хартри-Фока. Водородоподобные волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома, представлены в [6]

$$\psi_i^0 = \mathcal{G}_{i1}(\mathbf{r}_{i1}) \mathcal{G}_{i2}(\mathbf{r}_{i2}) \dots \mathcal{G}_{iz_i}(\mathbf{r}_{iz_i}), \quad (5)$$

где $\mathcal{G}_{ij} = \mathcal{G}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ – водородоподобные волновые функции, которые образуют ортонормированную систему.

С помощью формул (2) и (5) вычислим (3), следуя [1]

$$E^1(r) = \int E^1(k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{k} / (2\pi)^3; \quad (6)$$

$$E^1(k) = 4\pi Z_1 Z_2 e^2 [1 - F_1(k)/Z_1] [1 - F_2(k)/Z_2] / k^2.$$

Формула (6) не учитывает действие принципа Паули между электронами первого и второго атомов. В [1] по аналогии с (см., например, [7]), было предложено учитывать принцип Паули с помощью сомножителя

$$P(k) = [1 - F_1(k)/Z_1] [1 - F_2(k)/Z_2]. \quad (7)$$

Величина $F_i(k)/Z_i$ – является Фурье-компонентой плоскости распределения атомных электронов, которая нормирована на единицу. В результате получим выражение

для электронного термина (потенциальной энергии взаимодействия двух атомов $U(r) = E_p^1(r) + \dots$) с учетом принципа Паули в виде

$$E_p^1(r) = \int E^1(k) P(k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{k} / (2\pi)^3. \quad (8)$$

Условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии имеет вид

$$|E_p^1(r)| \ll |E^0|,$$

где $E^0 = E_1^0 + E_2^0$; энергии E_i^0 , также, представлены в [6] вместе с водородоподобными волновыми функциями, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома.

Было выполнено моделирование потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, когда форм-фактор первого атома был выбран в приближении Мольера

$$U(r) \approx \int 4\pi Z_1 Z_2 e^2 [1 - F_1(k)/Z_1]^2 [1 - F_2(k)/Z_2]^2 / k^2 \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{k} / (2\pi)^3; \quad (9)$$

$$F_1(k) = Z_1 \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i (\beta_i / a_1)^2}{k^2 + (\beta_i / a_1)^2}, \quad (10)$$

где α_i, β_i – коэффициенты приближения Мольера [8]; $a_1 \approx 0.88534 a_0 Z_1^{-1/3}$; $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$.

Атомный форм-фактор $F_2(k)$ вычислялся с помощью волновой функции атома водорода в $1s$ -состоянии

$$F_2(k) = 16 / (4 + a_2^2 k^2)^2, \quad (11)$$

где $a_2 = a_0 / Z_2 \approx 0.529 \text{ \AA} / Z_2$ – длина экранирования атома водорода.

На рис.1 представлены результаты моделирования атомного форм-фактора изолированного атома фтора в приближении Мольера [8] (пунктирная линия) и волновых функций Хартри-Фока [6] (сплошная линия).

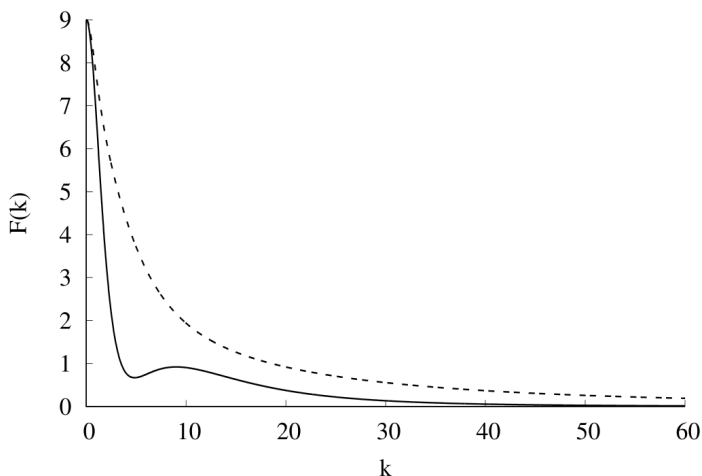


Рис.1. Результаты расчета атомного форм-фактора фтора в приближении Мольер и Хартри-Фока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-07-00236 а.

- [1] Коцеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133
- [2] Коцеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. №8. С.97-101. DOI: 10.31857/S1028096020080105
- [3] Koshcheev V.P., Shtanov Yu. N. Simulation electronic thermes of two atoms molecules //arXiv preprint arXiv:2102.03825. – 2021.
- [4] Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 479 с.
- [5] Фок В.А. Начала квантовой механики. М.: ЛКИ, 2007. 374 с.
- [6] Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. P. 177-478.
- [7] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит. 2007, 536 с.
- [8] Molière G. // Zeitschrift Naturforsch. Т 1. А. 1947. V. 2. P. 133.

STUDY OF SECONDARY ION EMISSION DURING THE INTERACTION OF Zr₂Fe GETTER ALLOY WITH OXYGEN

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

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

The paper presents the results of the study of changes in chemical compounds composition on the surface of a polycrystalline Zr₂Fe alloy sample upon its interaction with oxygen, as well as the effect of oxygen on the processes of the alloy interaction with hydrogen. The studies were carried out using the SIMS technique. The primary ion beam current density and residual vacuum corresponded to the dynamic SIMS mode. Secondary ion emission intensities were measured in a dynamic range of no less than 6 orders of magnitude. Before measurements, the alloy sample was annealed in the residual vacuum and its surface was cleaned by primary ion bombardment until the composition of mass spectra and the emission intensities of secondary ions settled completely. The composition and partial pressures of constituent gases in the sample chamber were measured using a gas mass spectrometer.

At the first stage, the influence of surface chemical composition on secondary ion yield, and the composition changes induced by increasing the oxygen partial pressure in the sample chamber at the residual hydrogen pressure were studied. The emission intensity dependences on the oxygen partial pressure at room temperature and at the residual hydrogen partial pressure ($6\text{--}8\cdot 10^{-7}$ Pa) were measured for a number of ions containing oxygen. Fig. 1 shows examples of the dependences measured for a number of secondary ions.

Analysis of the measured dependences shows that the increase of oxygen partial pressure from the residual $<1\cdot 10^{-8}$ to $\sim 6.7\cdot 10^{-4}$ Pa increases emission intensity for positive and negative secondary ions containing oxygen. The mass spectra contain ions of zirconium with oxygen, ions of iron with oxygen, and complex ions (ZrFeO⁺, ZrFeO₂⁺, ZrFe₂O⁺, ZrFe₂O₂⁺, etc.) This indicates the following. Despite the fact that the standard enthalpy of formation of zirconium oxides exceeds such for iron oxides, oxygen, reaching the surface, forms chemical bonds with both alloy components. Depending on the ratio of the number of oxygen atoms to the number of metal atoms in a secondary ion, the ion emission intensities either pass through a maximum (Zr₂O⁺, Zr₃O⁺, Fe₂O⁻, ZrO⁻) or tend to reach a plateau (ZrO₂⁺, FeO₂⁺, ZrO₂⁻, ZrO₃⁻, FeO₂⁻), as the oxygen pressure increases.

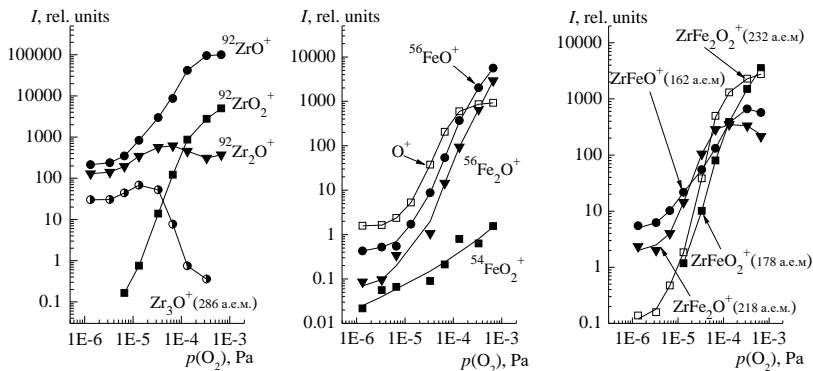


Fig. 1. Dependences of the emission intensities of positive secondary ions containing oxygen on oxygen partial pressure.

Zr₂Fe getter alloy is of interest for the technologies of gas streams cleaning from hydrogen and its isotopes, in particular from tritium, during research and development of the fusion fuel cycle. Oxygen is a reactive impurity that can crucially affect the hydrogen sorption properties of most intermetallic alloys. To clarify this, the studies of oxygen effect on processes of hydrogen interaction with the Zr₂Fe alloy were carried out.

The emission intensity dependences on hydrogen partial pressure at different values of oxygen partial pressure were measured for hydrides, oxides, hydroxides, and other secondary ions. Fig.2 shows the examples of such dependences for some characteristic secondary ions.

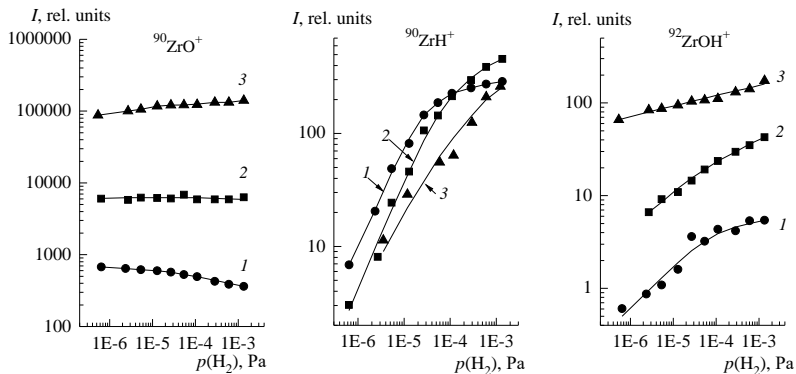


Fig. 2. Dependences of the emission intensities of positive secondary ions with zirconium on hydrogen partial pressure at several values of oxygen partial pressure $p(O_2)$:
 1- $1 \cdot 10^{-8}$, 2 - $2 \cdot 10^{-5}$, 3 - $1 \cdot 10^{-4}$ Pa

The measurement results have shown the following. The emission intensities of oxide ions of both alloy components depend mostly on oxygen partial pressure. Hydrogen partial pressure only weakly (within the factor of 1.5--2) influences the emission intensities. The emission intensities of hydride ions, the presence of which indicates the presence of hydrogen-containing chemical compounds on the surface, raise with the increase of hydrogen partial pressure. But the increase of oxygen partial pressure produces a decreasing tendency for the hydride ions intensity. The emission intensities of hydroxide ions, unlike the oxide ions, raise with the increase of either hydrogen or oxygen partial pressures.

The influence of oxygen on the kinetics of hydrogen sorption by the Zr₂Fe alloy was also studied. The experiments were carried out in the following way. After the sample surface was cleaned by the primary ion beam, the oxygen was let in into the sample chamber up to a certain value of its partial pressure, and then hydrogen was quickly let in into the chamber up to a certain value of its partial pressure while the oxygen partial pressure was held constant. The emission intensity of characteristic hydrogen-containing secondary ions ⁹²ZrH⁺ was measured during the experiments. After 150 seconds since hydrogen inflow, hydrogen was quickly pumped out, while the intensity of ⁹²ZrH⁺ reflected the sputtering off the formed hydrogen-containing compounds. This procedure was repeated with several values of oxygen and hydrogen partial pressures. Fig. 3 shows the measured dependences.

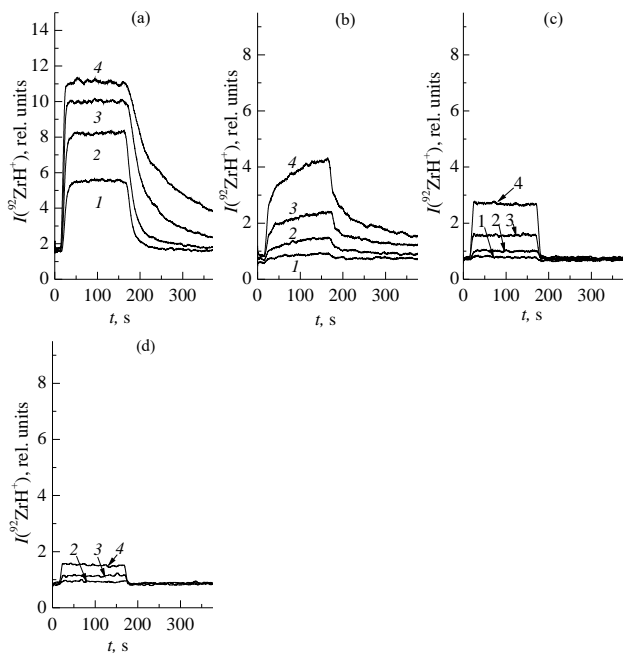


Fig. 3. Time dependence of $^{92}\text{ZrH}^+$ emission intensity from the Zr_2Fe surface for a number of values of hydrogen partial pressure $p(\text{H}_2)$: 1 - $2.54 \cdot 10^{-5}$, 2 - $7.63 \cdot 10^{-5}$, 3 - $2.54 \cdot 10^{-4}$, 4 - $7.63 \cdot 10^{-4}$ Pa; at oxygen partial pressure $p(\text{O}_2)$ of: a - residual, b - $2 \cdot 10^{-5}$, c - $5.3 \cdot 10^{-5}$, d - $1.6 \cdot 10^{-4}$ Pa

The shown dependences indicate that at a fixed oxygen pressure the $^{92}\text{ZrH}^+$ emission intensity, and so as the amount of hydrogen-containing compounds on the surface, is higher if the hydrogen pressure is higher. The increase of oxygen fraction in gas phase at the same values of hydrogen pressure basically leads to a decrease in the amount of hydrogen-containing compounds that form on the surface and in the near-surface region.

Based on the results of the obtained experimental data analysis, the processes of interaction of oxygen with the surface of the Zr_2Fe alloy can be represented as follows. At the residual hydrogen partial pressure, an increase in the oxygen partial pressure, in a range from residual to $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Pa, leads to the formation of a complex oxide structure containing zirconium, iron, and oxygen on the surface and in the near-surface region. The amount of oxides increases with the increase of the oxygen pressure. The composition of the oxides changes towards the increase of the ratio of a number of oxygen atoms to a number of metal atoms. This process,

judging by the absence of characteristic features on the measured curves, proceeds continuously, without phase transitions.

When the alloy is exposed to a hydrogen-oxygen gas mixture, hydrides, oxides, and hydroxides of the alloy components are formed on the surface. Amount and composition of the forming compounds depend on the fractions ratio of hydrogen and oxygen in the gas mixture, although, the oxides formation is predominant comparing with the hydrides. Oxygen forms stronger chemical bonds with alloy atoms so hydrogen cannot replace it. With regard to zirconium: the formation enthalpy of zirconium oxide ZrO_2 (-1100.6 kJ / mol) significantly exceeds the formation enthalpy of zirconium hydride ZrH_2 (-166.1 kJ / mol).

The hydrides of the alloy components form on the surface areas that are free from oxides and hydroxides i.e., on the areas where free sites for hydrogen chemisorption are available nearby metal atoms. The presence of the hydrides evidences the dissociative character of hydrogen chemisorption and also is a precondition to the possibility of hydrogenation process to occur. At a fixed value of oxygen partial pressure, with an increase in hydrogen partial pressure, the amount of hydrides in such free areas increases. As the oxygen partial pressure increases, the probability that there are available sites for hydrogen chemisorption near a metal atom decreases. These sites are occupied by oxygen, and oxides are formed. As a result, the amount of hydrides of a certain composition decreases as well.

An inflow of hydrogen to the surface areas occupied by oxides leads to the formation of hydroxides, consisting of oxygen, hydrogen, and both components of the alloy. With an increase in hydrogen partial pressure, their amount increases.

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ В ИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

FEATURES OF SELECTIVE PHOTOIONIZATION IN ION SPECTROSCOPY

М.Н. Махмудов¹, Е.Н. Моос²
M.N. Makhmudov¹, E.N. Moos²

¹ *Кафедра промышленной электроники, Рязанский государственный радиотехнический университет, ул. Гагарина 59/1, г. Рязань, Россия*

² *Кафедра общей и теоретической физики, Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, ул. Свободы 46, г. Рязань, Россия, e_moos@mail.ru*

Для анализа газообразных молекулярных соединений в ионной ловушке линейного типа использован фотодиссоционный способ, основанный на сочетании двух селективных воздействий на исследуемые молекулы мощным инфракрасным излучением и электромагнитной локализации частиц в постоянных и переменных электромагнитных полях соответствующей конфигурации в так называемых ионных ловушках.

For the analysis of gaseous molecular compounds in a linear ion trap, a photodissociation method was used based on a combination of two selective effects on the studied molecules by powerful infrared radiation and electromagnetic localization of particles in constant and alternating electromagnetic fields of the corresponding configuration in the so-called ion traps.

Метод фотодиссоционной масс-спектрометрии в сочетании с ионной ловушкой является универсальным для целей анализа газообразных молекулярных соединений [1 - 4], а также применим для любых конденсированных сред (жидких и твердотельных). Все это оказывается возможным после процедуры атомизации под действием ионного, ионно-плазменного, электронного и фотонного воздействий на поверхность указанных сред.

Для реализации способа ввода лазерного излучения с квадрупольной ловушкой линейного типа потребовалось рассмотреть движение стабильных ионов в рабочем объеме линейной ловушки, разработать устройство, позволяющего сочетать фотодиссоционного способа анализа молекулярных соединений с вводом лазерного излучения и выяснить конструктивных особенностей лазерного фотодиссоционного масс-спектрометра;

Фотодиссоционный способ анализа газообразных молекулярных соединений в ионной ловушке способен обеспечить требуемую разрешающую способность и чувствительность (включая селективность по отдельным элементам) масс-спектрометра. Необходимо отметить, что существующая геометрия электродов и

электрических полей уже нашла множество вариантов практического применения не всегда, правда, достаточно обоснованных.

Развертка спектров в квадрупольном масс-спектрометре может осуществляться либо изменением частоты ВЧ - напряжения, либо одновременным изменением постоянного и амплитуды ВЧ - напряжений. В первом случае шкала масс нелинейная. Второй способ развертки проще реализуется и обеспечивает линейную шкалу масс. Расчет массы ионов можно выполнить по одной из формул:

$$M = \frac{4eV}{qr_0^2\omega^2} \qquad M = \frac{8eU}{ar_0^2\omega^2}.$$

Для калибровки шкалы масс часто применяют какой-либо реперный газ и если его массовый пик соответствует ионам массой M_0 , то

$$M = M_0 V/V_0.$$

В квадрупольных масс-спектрометрах преимущественно используется только второй способ развертки, которая в этом случае может меняться в широких пределах. Верхний предел должен выбираться из тех соображений, чтобы время развертки одного массового пика превышало время пролета ионов в анализаторе.

Перспективно повышение чувствительности методов и обнаружение при этом следовых количеств атомов за счет увеличения времени взаимодействия электрических и электромагнитных полей с ионами атомов и молекул. При этом появляется возможность исследовать процессы нелинейного взаимодействия полей (при длинах волн вплоть до инфракрасного и оптического диапазона) с ионами при временах высвечивания экспозиции в доли секунд и секундам, а также обеспечить фундаментальные исследования констант взаимодействия атомных частиц с ионами.

При способе анализа через селективную фотоионизацию атомов в масс-спектрометре неселективная ионизация атомов заменяется предварительным селективным возбуждением помощью кванта $\hbar\omega_1$ лазерного излучения, а второй квант $\hbar\omega_2$ обеспечивает фотоионизацию атомов. Предварительное селективное возбуждение обеспечивается перестраиваемым лазером с изменением энергии излучения в интервале $E_{\text{воз}} = 0,1 \div 0,5$ эВ. Это дает детектируемое изменение сечения фотоионизации и, следовательно, рост фототока $i = f(M/e)$, который регистрируется магнитным статическим или времяпролетным масс-спектрометром.

Идея селективной двухступенчатой ИК-ВУФ фотоионизации молекул в масс-спектрометре рассмотрена в ряде работ [1 – 4] и обеспечивает возможность создания

универсального детектора следовых количеств сложных молекул в виде так называемого двумерного масс-оптического спектрометра, представленного на рис.1.

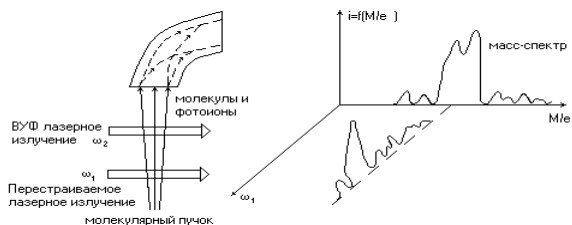


Рис. 1. Схема двухступенчатая ИК-ВУФ фотоионизации молекул в масс-спектрометре.

Данная схема реализуема на установке, показанной на рис. 1, в которой лазер с перестраиваемой частотой ω_1 осуществляет селективное возбуждение колебательного состояния молекул. При этом край полосы фотоионизации молекулы, обычно лежащей в ВУФ области, смещается на небольшую величину. Второй лазер, излучающий в ВУФ диапазоне, осуществляет их фотоионизацию, причем его частота ω_2 выбирается в области максимального наклона края полосы фотоионизации.

Основным достоинством фотоионизационного метода детектирования атомов является чрезвычайно высокая чувствительность, принципиально достигающая предельного значения – детектирования атома, находящегося в резонансе с лазерным излучением. Для достижения такой предельной чувствительности необходимо реализовать максимальный выход многоступенчатой фотоионизации, в результате которой атомы возбуждаются лазерным излучением в промежуточное состояние через одну или несколько ступеней, а затем осуществляется только фотоионизация возбужденных атомов.

В эксперименте, например, с молекулами нафталина использовалось излучение эксимерного КгF – лазера с $\lambda = 249$ нм для возбуждения и ионизации молекул из промежуточного электронного состояния. Регистрация фотоионов при этом производилась с помощью времяпролетного масс-спектрометра.

Излучение эксимерного КгF–лазера с длительностью импульса 15 нс и максимальной энергией 10 мДж направлялось в область источника ионов времяпролетного масс-спектрометра с помощью телескопа (см. рис. 2). Воздействию подвергалась смесь остаточных паров нафталина и воздуха при давлении 10^{-5} мм. рт. ст. Образовавшиеся фотоионы после ускорения и разделения по массам в бесполовой области масс-спектрометра попадали на катод вторичного электронного умножителя (ВЭУ).

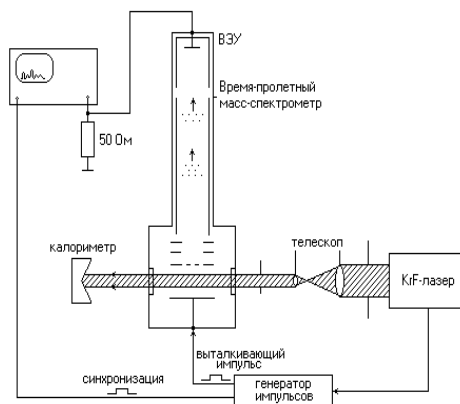


Рис.2. Схема лазерного фотоионизационного детектирования молекул во времяпролетном масс-спектрометре.

Полученные результаты являются практически предельным по эффективности регистрации молекул в фотоионизационном объеме и соответствуют детектированию единичных молекул за один импульс. Для регистрации малых парциальных давлений и малых относительных концентраций примесей необходимо увеличение объема фотоионизации и повышение полного давления газа в источнике ионов масс-спектрометра. Применение перестраиваемых УФ лазеров, и особенно, лазеров с двумя перестраиваемыми по частоте независимыми импульсами должно существенно расширить класс детектируемых молекул.

- [1] Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферлегер В.Х. Ионно-фотонная эмиссия металлов. – Ташкент: ФАН, 1989. – 200 с.
- [2] Способ ионной спектроскопии. АС об изобретении. РФ № 1010993, 1981г. / А.А. Аристархова, А.Г. Денисов, Е.Н. Моос, Л.Г. Райкин.
- [3] Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. – М.: Наука, 1983. - 408 с.
- [4] Сысоев А. А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. - М.: Энергоиздат, 1983. – 256 с.

**ВРЕМЯ ЖИЗНИ $2p\pi$ -ВАКАНСИИ И ОЖЕ ПЕРЕХОДЫ
В КВАЗИМОЛЕКУЛЕ Ne^+-Ne
LIFETIME OF THE $2p\pi$ -VACANCIES AND AUGER TRANSITIONS
IN THE QUASIMOLECULE Ne^+-Ne**

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

*Ioffe Institute, 26 Politehnicheskaya, St Petersburg 194021, Russian Federation
e-mail: zinoviev@inprof.ioffe.ru*

The probabilities of Auger decay of a vacancy into a $2p\pi$ orbital in the Ne^+-Ne quasimolecule, a short-lived system formed when two colliding neon atoms approach each other and decay and fly apart are calculated. Qualitative agreement with experiment was achieved. The comparison indicates the additional ionization of the system with an increase in the collision energy.

Оже-переходы в квазимолекуле были обнаружены при изучении столкновений Кг-Кг [1]. Было установлено, что несмотря на короткое время акта соударения и соответственно, (время "жизни" квазимолекулы 10^{-15} - 10^{-16} сек) возможен Оже-распад вакансий на молекулярных уровнях, энергия которых меняется в процессе соударения. и, как следствие, в спектрах электронов наблюдается широкая полоса. Спектроскопия электронов, испущенных во время соударения, является практически единственным каналом информации о состояниях квазимолекулы – все остальные методы дают информацию о состоянии партнеров соударения после разлета, когда релаксация возбужденных состояний уже закончилась.

Как следует из [2], в случае столкновений Ne^+-Ne в спектрах электронов (рис. 1) наблюдаются две составляющие: при малых энергиях электронов наблюдается спектр, экспоненциально спадающий при росте энергии электронов. Эта составляющая вносит доминирующий вклад в сечение ионизации и связана с распадом автоионизационных состояний, образующихся при выдвигании $4f\sigma$ орбитали. При энергиях электронов более 2 а.е. в спектрах доминируют электроны, связанные с оже-распадом вакансий в квазимолекуле на снижающуюся при сближении частиц $2p\pi$ -орбиталь.

Как показано в работах [1-3], анализ формы спектра и ее изменения с ростом энергии соударения позволяет из эксперимента получить зависимость энергии Оже-перехода в зависимости от достигнутого межъядерного расстояния. Данные эксперимента [2,3] находятся в хорошем согласии с данными расчетов энергий молекулярных орбиталей [4] (см. рис.2).

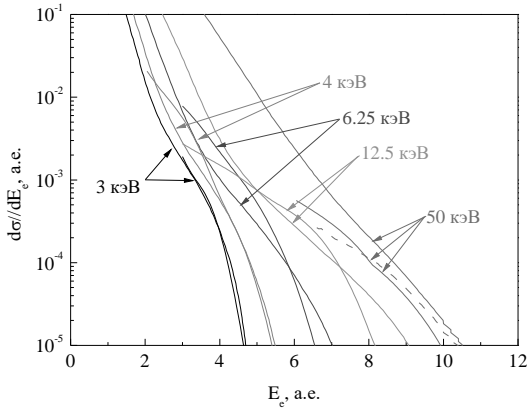


Рис. 1. Спектры электронов при столкновениях Ne^+-Ne для различных энергий соударения. Жирными кривыми показан наш расчет. Для энергии 50 кэВ штриховой линией приведена часть спектра за вычетом экспоненциальной подложки (см. текст). Использованы данные из работы [2] с коррекцией на Доплер эффект.

В работе Кишиневского и др. [5] была сделана попытка рассчитать вероятности Оже-переходов при распаде вакансии на $2p$ орбитали при столкновениях Ne^+-Ne . Однако поскольку в этой работе использовались весьма приближенные расчеты поведения молекулярных орбиталей от межъядерного расстояния, то и расчеты вероятностей перехода носят скорее лишь качественный характер. Сопоставления с экспериментом не проводилось. В задачи настоящей работы входили расчет вероятностей Оже-переходов на $2p$ -орбиталь для различных каналов оже-распада (с участием электронов различных наружных орбиталей) и сопоставление с экспериментом.

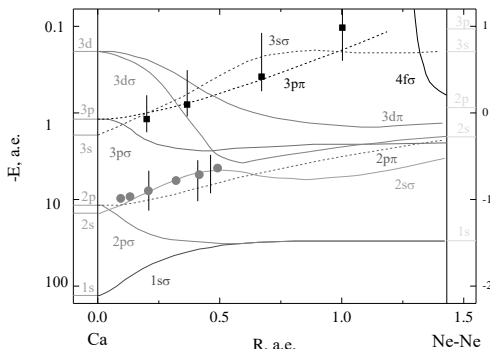


Рис. 2. Положение эффективного термина (точки), полученного из эксперимента [2,3], и диаграмма МО для системы $\text{Ne}-\text{Ne}$ [4].

Заполнение вакансии на $2p$ может происходить с орбиталей $3p$ (на орбитали 2 электрона), $3d\sigma$ (2 электрона), $3d\pi$ (4 электрона). Мы предполагаем, что орбитали $3s\sigma$, $3p\pi$ и $3d\delta$ не содержат электронов, т.к. формируются из незаполненных при больших

межъядерных расстояниях уровней. Орбиталь $4f\sigma$ опустошена переходами электронов в континуум. Таким образом, имеется, по крайней мере 6 вариантов Оже переходов: $3p\sigma^2-2r_{pl}\epsilon$ (под значком ϵ понимается улетающий электрон), $3d\sigma^2-2r_{pl}\epsilon$, $3d\pi^2-2r_{pl}\epsilon$, $3p\sigma 3d\sigma-2r_{pl}\epsilon$, $3p\sigma 3d\pi-2r_{pl}\epsilon$ и $3d\sigma 3d\pi-2r_{pl}\epsilon$. Энергии Оже-переходов определялись как разность энергий соответствующих орбиталей $E_i(R) = E_1(R) - E_2(R) - E_3(R)$.

Вероятность Оже-перехода в единицу времени рассчитывалась по формуле:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \chi_f^* \varphi_f^* \frac{e^2}{r_{1,2}} \chi_i \varphi_i d\tau_1 d\tau_2 \right|^2$$

где χ_i , φ_i - одноэлектронные волновые функции двух электронов в атоме, находящихся на возбужденных уровнях, χ_f - волновая функция электрона на $2r_{pl}$ орбитали, φ_f - волновая функция Оже-электрона, т.е. свободного электрона, покидающего атом. Оператор $\frac{e^2}{r_{1,2}}$ - описывает кулоновское взаимодействие двух электронов. Для двух электронов с одинаковым направлением спина учитывалась прямая и обратная амплитуды переходов и их интерференция. Далее производилось суммирование вероятностей перехода из состояний с различным спином и проекцией момента. В качестве волновых функций стационарных состояний электрона использовались водородоподобные волновые функции, при этом эффективный заряд Z_i менялся при изменении межъядерного расстояния в соответствии с изменением энергии орбитали. Выбор водородоподобных волновых функций оправдан тем, что рассматриваемые переходы происходят вблизи предела объединенного атома, и электроны находятся в поле значительного эффективного заряда объединенного атома. Результаты расчетов представлены на рис. 3.

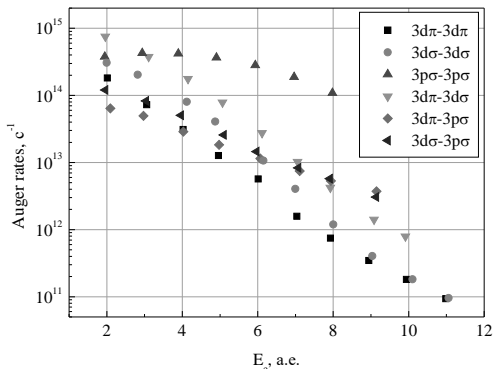


Рис. 3. Вероятности Оже-переходов для различных каналов в квазимолекуле $Ne^{2+}-Ne$ в зависимости от энергии вылетевшего Оже-электрона.

Парциальное сечение эмиссии электронов с энергией E_e можно рассчитать [2]:

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{5}{2^2} \cdot \pi^2 \cdot f \cdot \int_0^{b(R)} \alpha^{-\frac{2}{3}} \cdot W(R) A_i^2 \left\{ \alpha^{-\frac{1}{3}} \cdot [E_e - E_0(b)] \right\} \cdot b \cdot db$$

здесь $E_0(R)$ – зависимость энергии Оже-перехода от межъядерного расстояния, $W(R)$ – вероятность перехода, $f = 1/3$ – вероятность наличия вакансии на 2рл орбитали, $A_i(x)$ – функция Эйри, b – параметр удара.

Параметр α равен:

$$\alpha = \frac{1}{4} \cdot \frac{dE}{dR} \cdot v^2 \cdot \left(-\frac{dU(R)}{dR} \cdot \frac{1}{E_{cm}} + 2 \cdot \frac{b^2}{R^3} \right),$$

т.е. значение α зависит от производной терма dE/dR , растет с ростом скорости соударения v и зависит от параметра удара b и производной от потенциала взаимодействия $U(R)$, E_{cm} – энергия соударения в системе центра масс.

На рис. 1 показано сопоставление расчетных спектров с экспериментом. Для расчета парциальных сечений и вероятностей переходов при энергиях 3-6 кэВ использовалась диаграмма МО для системы $Ne^{2+}-Ne$, а при энергиях свыше 12 кэВ диаграмма МО для системы $Ne^{4+}-Ne$, что позволяет учесть рост ионизации частиц с ростом энергии соударения. Как видно из рис. 1, имеется хорошее согласие расчета и эксперимента. Основной вклад при малых энергиях соударения дает переход $3d\sigma^2-2рлe$. С ростом энергии соударения подключается канал $3d\pi 3d\sigma$ и происходит сдвиг спектра электронов в сторону больших энергий. Вклады каналов $3d\sigma^2$ и $3d\pi 3d\sigma$ становятся сравнимыми при больших энергиях. С ростом ионизации партнеров соударения происходит сближение по шкале энергий положения возбужденных уровней $3р\sigma$, $3d\sigma$ и $3d\pi$ с уровнем $2рл$. Как показывает расчет, связанное с этим увеличение интегралов перекрытия волновых функций приводит к значительному росту вероятностей перехода. Таким образом, несмотря на приближенный характер использованных волновых функций, удается добиться качественного согласия с экспериментом.

1. В.В.Афросимов, Ю.С.Гордеев, А.Н.Зиновьев, Д.Кх.Расулов, А.П.Шергин, ПЖЭТФ 24 (1976) 33.
2. А.Н.Зиновьев, П.Ю.Бабенко, А.П.Шергин, ЖЭТФ 159 (2021) 56.
3. В.В.Афросимов, Г.Г.Месхи, Н.Н. Царев, А.П.Шергин, ЖЭТФ 84 (1983) 454.
4. J.Eichler, U.Wille, V.Fastrup, K.Taulbjerg, Phys. Rev. A 14 (1976) 707.
5. Л.М.Кишиневский, Б.Г.Краков, Э.С.Парилис, ЖТФ 59 (1989) 33.

Theoretical study of charge transfer between metal surface and three-dimensional atomic states

S.S. Moskalenko, I.K. Gainullin

*Faculty of Physics, Moscow State University; Leninskie gory 1 # 2, Moscow, 119992, Russia,
e-mail: moskalenko.ss17@physics.msu.ru*

When an atomic particle (atom or ion) collides with the solid surface, various inelastic processes can occur: excitation of the electronic subsystem of an atom or molecule, excitation of the electronic subsystem of a solid, charge exchange, etc. Among all of these processes, we consider the resonant charge transfer (RCT). This process is important for the diagnostics of the surface of solids using ion beams [1], because it determines the charge state of atomic particles scattered and sputtered from metallic surfaces [2,3,4].

In this study, we simulated interaction between excited hydrogen atom with P external electron and Ag(110) surface. We used the method of the wave packets' propagation [5], which is not based on the adiabatic approximation, that makes it possible to simulate more complex systems. The essence of the wave packets propagation method is to find the evolution of the wave packet of a tunneling electron $\psi(\mathbf{r}, t)$ by numerically solving the nonstationary three-dimensional Schrödinger equation. Fig.1 represents the isodensity pictures of RCT with p-orbital oriented along X and Z axes. Metal surface is oriented along the (X,Y) plane.

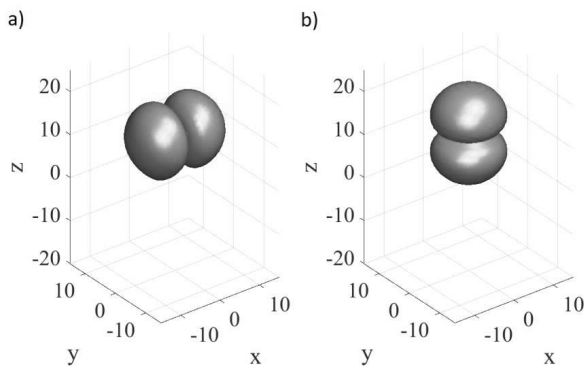


Figure 1: The isodensity pictures of RCT with p-orbital oriented along: a) X axis, b) Z axis.

The results of our simulation are shown below. Fig.2 demonstrates atom survival probability as a function of time for different distances between H and the surface. We see that electron exchange is more effective if the P-orbital axis is directed normally (Fig. 2b) to the surface than in parallel (Fig. 2a).

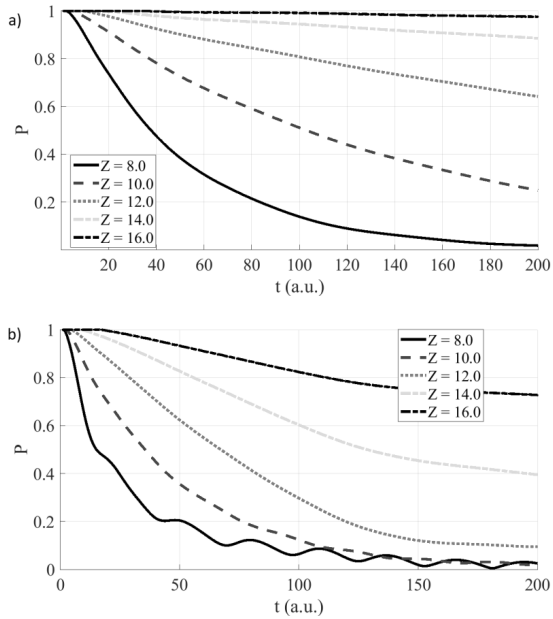


Figure 2: Atom survival probability as a function of time for: a) parallel P-orbital orientation, b) normal P-orbital orientation.

There are several trends that are fair for both orientations. The first one is an exponential decrease of atom survival probability function with the time. The second one is an increase of exponent steepness respectively to the distance between the surface and the H. The closer atom is, the steeper plot is. Also, for PZ orientation (normal to the surface) atom survival probability oscillation occurs for short distances. One of the explanations is that for distances shorter than 10 a.u. the electron oscillates between the atom and the surface. Fig. 3 demonstrates the atomic level width, which characterizes the RCT efficiency, as a function of atom-surface distance.

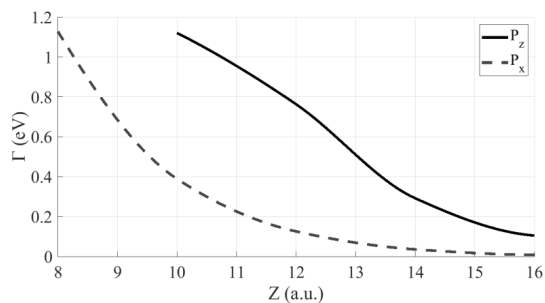


Figure 3: Atomic level width as function of atom-surface distance for different P-orbital orientation.

Also, we have analyzed the efficiency of electron exchange for hydrogen atom moving along parallel to the surface plane. Fig 4 demonstrates that for moving atom there is no difference between direction of motion along the surface in two normal to each other directions X and Y. Fig. 5 shows the isodensity pictures of RCT for moving hydrogen atom with p-orbital oriented along X and Y axes.

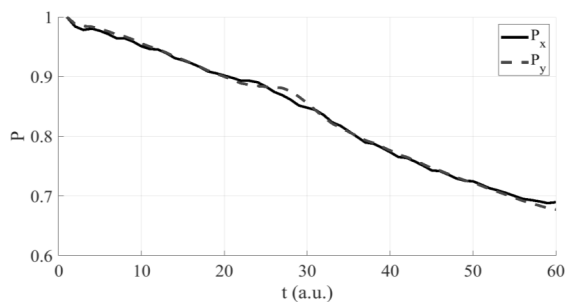
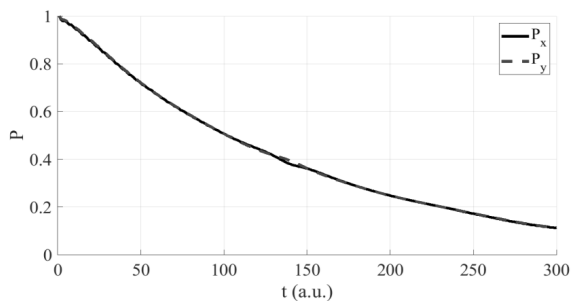


Figure 4: Atom survival probability as a function of time for moving H-. Upper panel: velocity is 0.2 a.u. Lower panel: velocity is 1.0 a.u.

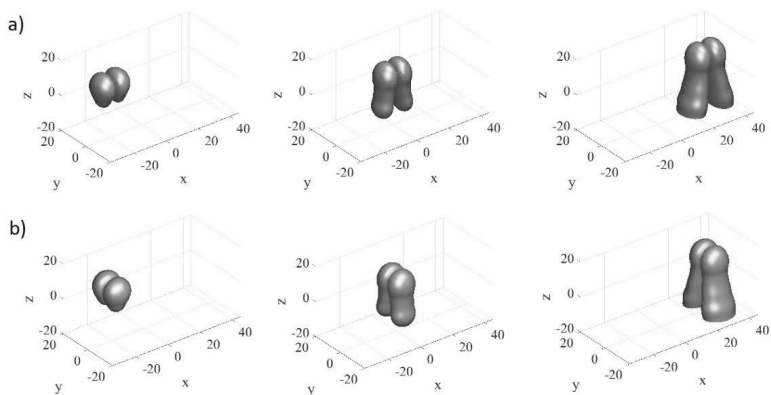


Figure 5: The isodensity pictures of RCT for moving hydrogen atom with p-orbital oriented along: a) X axis, b) Y axis.

[1] Chakraborty H. S., Niederhausen T., Thumm U. On the effect of image states on resonant neutralization of hydrogen anions near metal surfaces //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2005. – T. 241. – №. 1. – C. 43-47.

[2] Brako R., Newns D. M. Theory of electronic processes in atom scattering from surfaces //Reports on Progress in Physics. – 1989. – T. 52. – №. 6. – C. 655.

[3] Shao H., Langreth D. C., Nordlander P. Theoretical description of quasiresonant charge exchange in atom-surface collisions //Physical Review B. – 1994. – T. 49. – №. 19. – C. 13948.

[4] Hecht T. et al. Role of the 2D surface state continuum and projected band gap in charge transfer in front of a Cu (111) surface //Physical review letters. – 2000. – T. 84. – №. 11. – C. 2517.

[5] Ermoshin V.A., Kazansky A.K. // Phys. Lett. A. 1996. – V.218. - P. 99

ЗАРЯДООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

CHARGING PROCESSES ON THE SURFACE AND INTERFACIAL BORDERS

С.С. Волков^{1,2}, Т.И. Китаева^{2*}, С.В. Николин³, А.А. Кочуров¹, Н.Л. Пузевич¹
S.S. Volkov^{1,2}, T.I. Kitaeva^{2*}, S.V. Nikolin³, A.A. Kotchurov¹, N.L. Puzevitch¹,

¹Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

²Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань, Россия

³АО «Плазма», ул. Циолковского, 24, г. Рязань, 390000, Россия

* kitaeva_46@mail.ru

The relationship between electronic processes on the surface of solid bodies and inter-phase boundaries with electrical and atomic potentials, as well as with the state of free electronic gas in the conductors, was investigated. It has been established that on the surface with a vacuo-mind, the neutralization of ions during scattering occurs mainly in contact with the lattice atoms. It is shown that the boundary of the section of electrically neutral metals create an electric current in the extended extensions closed in the contour in the direction opposite to the drop in electrostatic voltage. This indicates the presence of a permanent electromotive force formed by interatic potentials of interaction on interfacial boundaries.

Целью работы являлось исследование зарядообменных процессов на поверхности и межфазных границах для изучения состояния свободного электронного газа в металлах и его практических проявлений. Состоянием свободных электронов определяются почти все виды электронных эмиссий, тепло- и электропроводности, теплоемкость, а также все виды взаимодействий атомных частиц с поверхностью [1]. Независимые исследования отмеченных физических электронных явлений привели к таким противоречиям, как разделение свободных движущихся электронов, находящихся в полях атомов, но не взаимодействующих (более 95%) с атомами решетки и взаимодействующих (менее 5%) с ними и обуславливающих электро- и теплопроводности [1-3]. Всеобъемлющий электронно-концентрационный механизм формирования тока электростатическим полем не согласуется с энергетической устойчивостью решетки [4, 5], с поверхностно-емкостной формой накопления зарядов [6, 7], с временными изменениями токов высокой частоты и подвижностью электронов.

В работе проведены экспериментальные исследования рассеяния ионов инертных газов низких энергий поверхностями кристаллических и аморфизованных структур металлов и полупроводников (W, Si). При уменьшении энергии ионов, начиная от 100 эВ. нарастает пик с энергией, равной энергии налетающих ионов [8]. При этом пик парного рассеяния, уменьшаясь, сохраняется до 4 -2 эВ (предел спектрометра). Это

указывает на локализацию свободных электронов по кристаллографическим направлениям. Измерения интенсивности рассеяния металлов, полупроводников и диэлектриков (для атласа спектров) показали несущественную разницу по интенсивностям в сравнении с разницей концентраций свободных электронов [9, 10]. При этом рассеяние от полярных кристаллов показывает большую интенсивность рассеяния от металлической компоненты, чем от чистого металла. Такой же результат получается при подаче на поверхность металла атомов кислорода в процессе измерений, отбирающих валентный электрон от атома решетки [11, 12]. Такие опыты указывают на локализацию свободных электронов в металлах около атомов на орбиталях и на участие их в электронно-обменных процессах при столкновении ионов с атомами. Локализованные валентные электроны принимают участие в формировании электропроводности свободным перемещением по орбиталям, оставаясь связанными с атомами и создавая силы связи атомов в кристалле.

Направленное движение электронов по атомным орбиталям в решетке с равновесной стехиометрией зарядов создается направленной силой электромагнитной природы. Наиболее выраженными являются известные магнитные силы, вводимые в проводник извне и силы межатомной природы [1, 8], проявляющиеся при образовании контактной разности потенциалов. Эксперименты с контактами разных металлов и полупроводников показали протекание технически регистрируемого электрического тока по замкнутому протяженному проводящему контуру в направлении положительно заряжающегося электрода с потенциалом до 1 – 1.5 В. (соответственно движения электронов направлении накапливающихся электронных зарядов) [13]. Известные силы электронного сродства в коллективном проявлении на границе раздела двух разных материалов проявляются как постоянно действующая электродвижущая сила, которой противодействует сила электростатической зарядки такой же величины на границе раздела и распределенная по всем межатомным связям контактирующих материалов. При устранении электростатической зарядки, например, нейтрализацией поверхностных зарядов контура, электродвижущая сила контактного сродства продолжает действие. Такой процесс происходит в гальванических элементах [14, 15] и дает объяснение действию термоэлектронного преобразователя тепловой энергии с соблюдением закона сохранения энергии [1].

Выводы.

1. Наличие в спектрах рассеянных ионов низких энергий в диапазоне ниже 100 эВ (до 4 эВ) пиков парного упругого рассеяния и пика без потерь энергии и

энергетические зависимости их интенсивностей указывают на значительную величину и анизотропию межатомных потенциалов взаимодействия на границе раздела твердое тело-вакуум.

2. Интенсивность рассеяния ионов инертных газов поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков при одинаковых условиях эксперимента различаются в пределах не более чем в 2-3 раза, что указывает на нечувствительность процесса рассеяния к свободному электронному газу металлов и связанности свободных электронов проводимости с атомами в форме коллективизованных атомных орбиталей.

3. Эксперименты с контактами разных пар металлов и практика полупроводниковой техники показывают наличие на границе раздела электрически нейтральных металлов и полупроводников электродвижущей силы, обусловленной межатомными потенциалами взаимодействия и создающей ток в замкнутой цепи в направлении против нарастающего зарядового электрического напряжения.

4. Эксперименты с электролитическими ваннами по распределению электростатических полей, наблюдения за изменениями состава поверхности электродов аккумуляторов и анализ процессов на границах раздела «металл-электролит» в системе «металл-электролит-металл» показывают, что наиболее вероятной причиной электронного обмена на границе раздела «металл-электролит» являются процессы поверхностной нейтрализации.

[1] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. М.: Наука. 1966.

[2] Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. М.-Л.: ГИТТЛ, 1949.

[3] Дж. Блейкмор. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.

[4] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.

[5] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.

[6] И.Е. Тамм. Основы теории электричества. М.: Наука, 1966.

[7] С.С. Волков, С.В. Николин, Н.Л. Пузевич. Электрические и магнитные потенциалы. Рязань, РВВДКУ, 2013.

[8] А.А. Аристархова, С.С. Волков, М.Ю. Тимашев, Г.Н. Шуппе. Письма в ЖТФ. 17 (1991) 4. С.69.

[9] А.А. Аристархова, С.С. Волков, М.Ю. Тимашев, Г.Н. Шуппе. Поверхность. 7 (1990) С.63.

[10] А.А. Аристархова, С.С. Волков, М.Ю. Тимашев, В.П. Цыганов. Письма в ЖТФ. 18 (1992) 4. С.57.

[11] С.С. Волков, А.А. Аристархова, Ю.Е. Дмитриевский, Т.И. Китаева, Н.Л. Пузевич, М.Ю. Тимашев, В.П. Цыганов. Известия РАН. Серия физическая. 78 (2014) 6. С.695.

[12] А.А. Аристархова, Ю.Ф. Бирюлин, С.С. Волков, В.Н. Каряев, А.И. Климин, Т.Н. Пальтс, В.А. Писаревская, М.Ю. Тимашев. Радиотехника и электроника. 36 (1991) 7. С.1362.

[13] А.А. Аристархова, С.С. Волков, С.В. Николин, А.А. Кочуров. Вестник РГРТА. 7 (2000) С.99.

[14] А.А. Аристархова, С.С. Волков, В.Ю. Гумелев, Ю.Е. Дмитриевский, Т.И. Китаева, С.В. Николин, М.Ю. Тимашев, А.Б. Толстогузов, В.В. Трухин. Известия РАН. Сер. физическая. 74 (2010) 2. С.385.

[15] А.А. Аристархова, С.С. Волков, Ю.Е. Дмитриевский, Т.И. Китаева, С.В. Николин, М.Ю. Тимашев, А.Б. Толстогузов, В.В. Трухин. Известия РАН. Сер. физическая. 74 (2010). 2. С.393.

**НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПУЧКОВ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

**NON-STATIONARY LUMINESCENT METHODS FOR STUDYING THE INTERACTION
OF HYDROGEN ATOMS BEAM WITH SURFACE OF SOLIDS**

Яомин Ван, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сьпченко,
Yaoming Wang, Y.I. Tyurin N.N. Nikitenkov, V.S. Sypchenko

*ИЯТШ, Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, г. Томск, Россия,
634050*

E-mail: tyurin@tpu.ru

ISNT, Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050

E-mail: tyurin@tpu.ru

The excitation of luminescence of the surface ZnS-Tm, ZnS-Eu, ZnS-Mn by the hydrogen atoms beam are described - the phenomena of heterogeneous chemiluminescence (HCL). HCL is excited in the strongly exothermic acts of interaction the hydrogen atoms beam on surface. The kinetic and nonstationary characteristics of luminescence are studied in depending on the excitation conditions. HCL it is a light indicator of physicochemical processes, occurring on the surface. The possible mechanisms of excitation of the surface electronic states during interaction with the hydrogen low-energy atoms beam are discussed.

Спектральные и кинетические характеристики гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ - неравновесное свечение кристаллофосфоров, возбуждаемое за счет энергии, выделяющейся в актах рекомбинации свободных атомов и радикалов на поверхности твердых тел) [1,2] проявляют высокую избирательность и чувствительностью к типу поверхности и сорту возбуждающего газа. Использование оптических методов для изучения неравновесных систем “атомы (ионы) – твердое тело” открывает новые возможности в физике поверхности твердых тел, плазмохимии, технологии полупроводников и люминофоров, химической физике поверхности. Явление ГХЛ служит эффективным методом контроля состава плазмы и качества напыляемой поверхности.

В работе предложена кинетическая модель и модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело. Получены параметры этого взаимодействия (сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) на основе регистрации характеристик гетерогенной хемилюминесценции. Развита нестационарные методы определения параметров

взаимодействия газ - твердое тело с использованием явления ГХЛ.

Исследования выполнены на высоковакуумной установке с безмасляной системой откачки. Предельное давление в системе $\sim 2.0 \cdot 10^{-6}$ торр; рабочее давление зависит от интенсивности напуска водорода через натекаль DFD Z-750 в кварцевую трубку для генерации ВЧ разряда водородной плазмы. Рабочее давление $\text{H}+\text{H}_2$ изменялось в интервале 10 – 0.1 Па по заданной программе.

Атомарный водород, направляемый на поверхность исследуемого люминофора, генерируется с помощью емкостного безэлектродного высокочастотного разряда в молекулярном водороде. Для генерации водородной плазмы используется: высокочастотный генератор УВЧ 30-2. Свет ГХЛ, ФЛ от образца через окно камеры, фокусируется системой линз и зеркал на щель спектрометра IHR320. Спектр ФЛ, ГХЛ записывается ПЗС-матрицей ALTA U47.

На рисунках 1а,б представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и ГХЛн люминофора ZnS-Tm^{3+} .

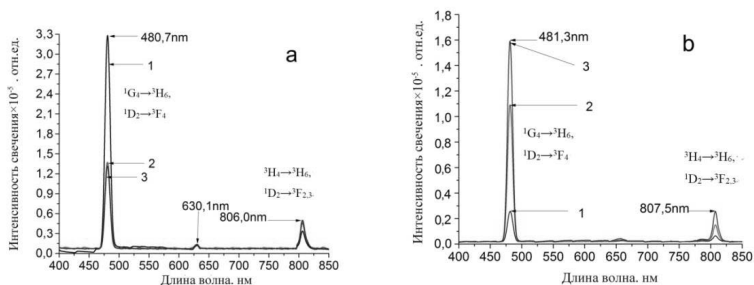


Рисунок.1. Спектры люминесценции ZnS-Tm^{3+} при 303К. а- ФЛ ZnS-Tm^{3+} , б- ГХЛн ZnS-Tm^{3+} . 1- 30 мин в $\text{H}+\text{H}_2$; 2- 150 мин в $\text{H}+\text{H}_2$; 3- 300 мин в $\text{H}+\text{H}_2$

Люминесценция возбуждалась ртутной лампой в полосе 340 нм (ФЛ) и атомно-молекулярным пучком $\text{H}+\text{H}_2$ (ГХЛ) с плотностью потока атомов H : $10^{14-15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, молекул H_2 : $10^{17-19} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ после различных температурно-временных режимов обработки поверхности люминофора ZnS-Tm^{3+} в вакууме, атомарном и молекулярном водороде. При напуске атомов H на поверхность ZnS-Tm^{3+} предварительно очищенную прогревом образца в вакууме $1.30 \cdot 10^{-6}$ торр при 675 К в течение 2 ч и охлажденную до 310 К наблюдается автоколебательный режим изменения интенсивности люминесценции $I(t)$, рисунок 2 кривая 1.

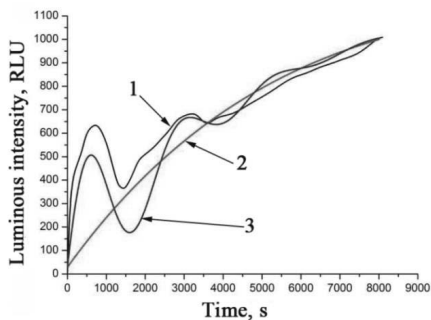
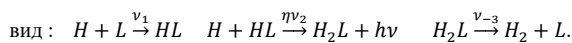


Рисунок.2. Кинетическая кривая ГХЛ_н ZnS–Tm³⁺. 1-эксперимент, 2- аппроксимация кинетической кривой люминесценции простейшей модельной зависимостью (1), 3- аппроксимация кинетической кривой ГХЛ_н -1 модельной зависимостью (2) с учетом энергообмена в адсорбционном слое. Температура образца 318 К, давление в разрядной трубке 2.2·10⁻¹ торр.

Механизм возбуждения ГХЛ с минимальным числом элементарных стадий имеет



Аппроксимация кривой 2 на рисунке 2 имеет вид

$$I(t) = 950[1 - \exp(-0,00011 t) - 1,4 \cdot 10^{-4} t \exp(-0,00011 t)] \quad (1)$$

Скорости ударной рекомбинации атомов водорода с адсорбированными атомами, скорости адсорбции атомов водорода и скорости десорбции молекулярного водорода для модельной кинетической кривой 2 рисунок 3 . приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кинетической кривой 2, рисунок 2.

Относительные вероятности, с ⁻¹	v_1 $H + L \xrightarrow{v_1} HL$	v_2 $H + HL \xrightarrow{v_2} H_2L$	v_{-3} $H_2 + L \xrightarrow{v_{-3}} H_2L$
кривая 2, рисунок 2 $j_H = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.	$2.59 \cdot 10^{-5}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$4.77 \cdot 10^{-5}$

Аппроксимирующая кривая 3 на рисунке 2, учитывающая энергообмен в адсорбционном слое с колебательно-возбужденными молекулами водорода имеет вид

$$I(t) = 950\{1 - \exp(-0.00011t)[1 + 1,4 \cdot 10^{-4} t]\} + 480 \sin\left(\frac{2\pi}{2400} t\right) \cdot \exp(-0.000542t) \quad (2)$$

Полученные результаты приведены рис. 2, кривая 3 находится в качественном согласии с экспериментом, кривая.2.

На рисунке 3 приведены релаксационные кинетические кривые ГХЛ_н, полученные при ступенчатом увеличении j на Δj и восстановленная по ним зависимость интенсивности ГХЛ_н ZnS–Eu от плотности потока возбуждающих атомов водорода, рис.4. Интенсивность свечения ZnS–Eu в атомарном водороде квадратично

увеличивается с концентрацией атомов водорода (плотности потока атомов Н). Это соответствует ударному $H + L \xrightarrow{\nu_1} HL$ $H + HL \xrightarrow{\eta\nu_2} H_2L + h\nu$ (Ридила-Или) механизму возбуждения ГХЛ :

$$I(j) = 1,2 \cdot 10^{-24} j^2 \quad (3)$$

Изучение рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Eu нестационарными люминесцентными методами, позволили идентифицировать процессы возбуждения ГХЛ_н и валентное состояние (3+) ионов Eu на поверхности.

Длительное возбуждение поверхности ZnS-Tm³⁺, ZnS-Mn²⁺, ZnS-Eu³⁺ атомарным водородом при температуре 318 К, давлении в разрядной трубке $3 \cdot 10^{-1}$ торр, приводит к появлению автоколебательного режима изменения интенсивности ГХЛ с периодом около 3000с., рис.2. Колебательный режим интенсивности ГХЛ удовлетворительно моделируется процессами колебательно-колебательного энергетического обмена в адсорбционном слое H+H₂.

Предложен метод построения градуировочных кривых «концентрация атомов водорода-интенсивность ГХЛ» на основе только люминесцентных измерений, рис.3,4.

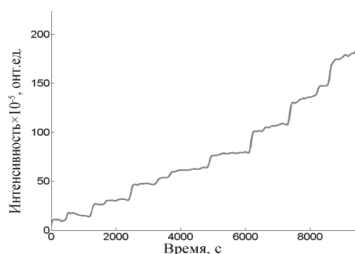


Рисунок 3. Приращение интенсивности ГХЛ_н ZnS-Eu при ступенчатом увеличении концентрации атомов водорода. T= 295 К, давление H+H₂ в разрядной трубке $3,0 \cdot 10^{-2}$ торр.

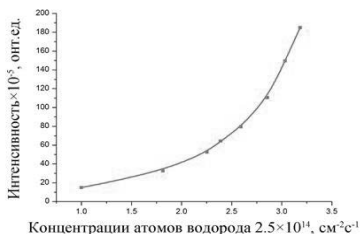


Рисунок 4. Интенсивность ГХЛ_н ZnS-Eu в зависимости от плотности потока возбуждающих атомов водорода. Температура 295 К

- [1]. Yu.I. Tyurin, Yaoming Wang, N.N. Nikitenkov, S.H. Shigalugov, I.J Hydr. Energy. 45(2020) 10826.
 [2]. D. Zhang, J. Lin, J. Anal. Test. 1 (2017) 267.

Spatial distribution of secondary ions from single crystal and amorphous targets

V.E.Yurasova, K.A.Tolpin

Moscow State University, Moscow 119991, Russia, E-mail: ktolpin@mail.ru

Using the coincidence method [1] the spatial distributions of excited secondary ions of certain energy formed during ion bombardment at various angles of the face (111) and amorphized silicon surface are obtained. For comparison with the experimental result, a calculation was made using the theory developed in [2].

The obtained results open the prospect for the approached of coincidence technique to investigate electronic properties of surfaces.

The spatial distributions of the secondary excited Si^{+*} ions were studied at the unit with the scheme of coincidence described in [1].

The plant has three channels for recording secondary particles emitted as a result of ion bombardment: ion, photon and electron.

The analysis of secondary particles by energy is carried out using a spherical electrostatic analyzer.

Distributions on the polar emission angles of the excited Si^{+*} ions produced in the (111) Si face under ion bombardment were measured for two excited states.

Figure 1 shows the distribution of $\text{Si}^{+*} 4p(^2P^0)$ with $E_{exc} = 10.07$ eV obtained under ion bombardment near a surface normal (at the angle $\alpha = 3^\circ$) by measuring the number of 386 nm photon coincidences with 150 eV or 670 eV ions.

The distributions exhibit the main maxima at $\theta = 45^\circ$ and the local maxima at 35° and 55° which correspond to the preferred yield of sputtered particles in the [011] and [122] close packing directions.

At a secondary Si^+ ion energy of 670 eV, the distributions are located nearer to the surface. The calculation distributions of $\text{Si}^{+*} 4p(^2P^0)$ on the polar emission angles under Ne^+ ion bombardment are somewhat narrower than under Ar^+ ion bombardment and are more different at secondary ion energies of 150 eV and 670 eV.

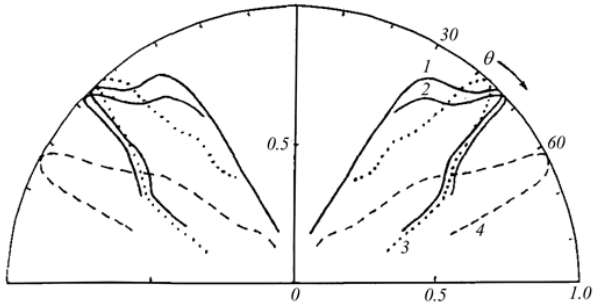


Fig. 1. Polar angle distribution of the intensity I of the emission of $\text{Si}^{+*} 4p(^2P^0)$ excited secondary ions ($\lambda = 386 \text{ nm}$) from the (111) Si face under 8 keV Ar^+ and Ne^+ ion bombardment at the angle $\alpha = 3^\circ$ to a surface normal in the (110) plane. (1) Ar^+ , $E_i = 150 \text{ eV}$; (2) Ar^+ , $E_i = 670 \text{ eV}$; (3) Ne^+ , $E_i = 150 \text{ eV}$; (4) Ne^+ , $E_i = 670 \text{ eV}$. The solid curves are experimental data, the dashed and dotted curves are the calculation results for Si^0 .

The $\text{Si}^{+*} 4p(^4D)$ ($E_{exc} = 16.39 \text{ eV}$) distribution of the polar ejection angle θ was studied by measuring the number of 567 nm photon coincidences with 300 eV and 600 eV Si^+ ions.

The specimen was under 8 keV Ar^+ ion bombardment at the angle 35° to a surface normal in the (110) plane.

The distributions proved to be of the same character as in the previous case and were located nearer to the surface at lower energies of secondary Si^+ ions.

At the same time, the difference between the Si^{+*} (567 nm) curves corresponding to the secondary Si^+ ion energies of 300 eV and 600 eV proved to be greater compared with the Si^{+*} (386 nm) curves corresponding to 150 eV and 670 eV.

Figure 2 shows the results of studying the secondary Si^+ ion distribution on the polar emission angle for amorphous silicon surface under ion bombardment near a surface normal ($\alpha = 3^\circ$) for secondary Si^+ ion energies of 150 eV and 670 eV.

It is seen that, as the Si^+ ion energy increases, the distributions get broader and shift towards the surface.

In the case of Ne^+ ion bombardment, the distributions are located slightly nearer to the surface compared with Ar^+ ion bombardment.

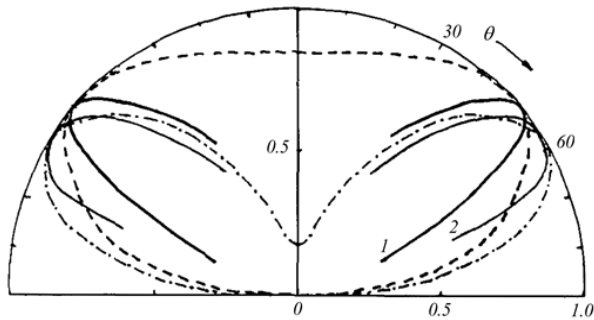


Fig. 2. Polar angle distribution of the intensity I of the emission of Si^+ secondary ions from amorphous silicon surface under 8 keV Ar^+ ion bombardment at the angle $\alpha = 3^\circ$. The solid curves are experimental data. (1) $E_i = 150$ eV, the dashed line is the calculation result for Si^0 ; (2) $E_i = 670$ eV, the dash-dotted curve is the calculation result for Si^0 .

It should be noted that the Si^+ distributions of polar emission angle $\text{Si}^+(\theta)$ are located nearer to the surface than the distributions $\text{Si}^{+*}(\theta)$ under the same initial conditions.

Besides, the difference between $\text{Si}^+(\theta)$ and $\text{Si}^{+*}(\theta)$ is greater at the higher energies of secondary ions (670 eV).

The angular distributions of the 300 eV and 600 eV Si^+ ions obtained for silicon surface under ion bombardment at $\alpha = 35^\circ$ are located nearer to the surface than at $\alpha = 3^\circ$.

As in Figure 1, the distribution of the higher-energy Si^+ ions is located nearer to the surface.

The 4 eV and 18 eV Si^+ ion distributions on polar emission angle θ are located near a surface normal and get broader as the Si^+ ion energy increases.

The observed features of the spatial distributions (Figures 1 and 2) cannot be explained in terms of the conventional sputtering theory.

A more general approach, proposed in the reference [3], allows for the anisotropy of the collision cascade development and describes the emitted particle distribution.

The anisotropic character of the experimental spatial distributions of secondary ions in their excited and ground states is defined mainly by sputtering features [4, 5].

At the same time, some of the behavioural features, associated with the difference in the spatial distributions of ions in their different excited states, can be analyzed qualitatively.

The kinetic mechanism is the most probable mechanism for production of an excited ion.

The rigid collisions of particles give rise to a hole on the deep L -shell which gets filled due to excited ions.

The probability for an excited ion to be produced will be assumed to be independent of particle motion direction and, besides, the spatial distribution of excited ions will be considered as defined by the distribution of all sputtered particles of a given energy $S^0(\theta)$ and by the dependence of the probability for such a state to survive on the emission angle θ .

The probability for an electron to survive at an excited level with subsequent light emission may be described as $P^* \sim \exp(-V_0^*/V_\perp)$, where V_\perp is the perpendicular velocity component with respect to the surface; V_0^* is a parameter describing the rate of the emission less de-excitation processes.

It can readily be verified that the distribution $S^0(\theta)P^*(\theta)$ shifts closer to a normal as the V_0^* value in the $P^*(\theta)$ expression increases. As a rule, the values $V_0^* \sim 10^8$ cm/s are higher than the respective values $V_0^* \sim 10^6$ - 10^7 cm/s for the probability of ion production in ground state [4]. Therefore, the spatial Si^+ ion distributions are located below the respective distributions of excited particles.

Conclusions

At low energies of the analyzed secondary ions (on the order of eV units), the maximum distribution of $I(\theta)$ is located normal to the surface. As the energy of the secondary ions E_i increases, the $I(\theta)$ becomes wider and shifts towards the surface for greater E_i . This pattern is observed for secondary ions in both main and excited states.

The angular distribution of secondary ions in the main state lies closer to the surface than the distribution of excited ions of the same energy. The maximum distribution along the polar angle of emission approaches the surface as the excitation energy of the secondary ion decreases.

With neon ion bombardment, the distribution of secondary Si^+ ions is more knotty than with argon irradiation, and shifted slightly closer to normal to the surface for large E_i .

The difference in the angular distributions of fast secondary Si^+ ions with $E_i = 150$ and 670 eV over the polar yield angle in the case of neon spraying is much larger than in argon irradiation.

The experimental angular distributions of ions in the main and excited state are in qualitative agreement with the data of the Roosendaal-Sanders sputtering theory [6].

References

- [1] D.Ledyankin, I.Urazgildin, V.Yurasova, J. of Experiment. and Theor. Phys. 94 (1988) 90.
- [2] I.Urazgildin and A.Borisov, Vacuum. 40 (1990) 461.
- [3] K.A.Tolpin, K.F.Minnebaev, V.E.Yurasova, J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. and Neutr. Tech.14 (2020), 4, 706.
- [4] W.F.van der Weg, N.Tolk, C.W.White and Y.M.Kraus, Nucl. Instr. and Meth. 132 (1976) 405.
- [5] V.E.Yurasova, N.V.Pleshivtsev, I.V.Orfanov, J. of Experiment. and Theor. Phys. 37 (1960) 689.
- [6] H.E.Roosendaal and J.B.Sanders, Rad. Eff. 52 (1980) 137.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Пленарное заседание</i>	15
J. Colligon. Medical applications of ion beams.....	17
<u>P. Sigmund</u>, A. Schinner, V.I. Shulga. Electronic stopping below 10 keV/u.....	19
P. Valerius, C. Speckmann, N. Atodiresei, <u>T. Michely</u>. Ion beam induced magic vacancy cluster meshes in 2D materials.....	25
Секция 1. Распыление, эрозия поверхности, десорбция	31
A. Delcorte, V. Delmez, C. Dupont-Gillain, M. Chundak, C. Poleunis, K. Moshkunov. New cluster ion beam-based approaches for (bio)surface tailoring and analysis.....	33
K. Nordlund, K. Schlueter, G.Hobler, M. Balden, R. Neu, T.F. da Silva. Strong dependence of W sputtering on surface crystal orientation.....	39
D. Kalanov, C. Bundesmann. Ion beam sputtering of gallium oxide.....	43
G.L. Szabo, M. Lehner, L. Bischoff, W. Pilz, U. Kentsch, F. Aumayr, N. Klingner, R.A. Wilhelm. Nano-hillock formation on CaF ₂ due to cluster-ion irradiation.....	49
<u>A.E. Ieshkin</u>, V.S. Chernysh, D.S. Kireev, E.A. Skryleva, B.R. Senatulin. Sputtering of Ni-based alloys with gas cluster ions.....	54
<u>Д.С. Мелузова</u>, П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин. Моделирование ионного облучения кристаллических и аморфных мишеней – материалов первой стенки ТОКАМАКА-реактора	57
<u>А.Б. Толстогузов</u>, П.А. Мажаров, С.И. Гусев. Распыление кремния атомными и кластерными ионами висмута: влияние количества атомов в бомбардирующем ионе и их энергии на коэффициент распыления	61
<u>О.В. Ogorodnikova</u>, N.S. Klimov, Yu.M. Gasparyan, Z.R. Harutyunyan, V.S. Efimov, D. Kovalenko, K. Gutorov, A.G. Poskakalov, M.M. Kharkov, A.V. Kaziev. Surface modifications of W-based materials under helium and deuterium ion implantation.....	65
<u>И.В. Николаев</u>, Н.Г. Коробейщиков, П.В. Гейдт, В.И. Струнин. Влияние обработки кластерными ионами аргона на морфологию поверхности нитрида алюминия.....	68
<u>Н.Г. Коробейщиков</u>, И.В. Николаев, В.В. Яковлев. Особенности распыления кластерными ионами поверхности гигроскопичных боратных монокристаллов	71

В.И. Бачурин, Л.А. Мазалецкий, Д.Э. Пухов, М.А. Смирнова, А.Б. Чурилов, А.С. Рудый. Исследование развития топографии на поверхности кремния, облучаемой ионным пучком галлия	74
Н.А. Пунтаков, Л.Б. Беграмбеков, Г.Д. Долганов, А.В. Грунин. Распыление и формирование пористого слоя в графите при высокотемпературном ионном облучении	78
Б.Г. Атабаев, Р. Джаббарганов, Ф.Р. Юзикаева, М.А. Пермухамедова, А.С.Халматов. Температурные зависимости отрицательно-ионного кластерного распыления кремния	82
Н.Е. Efimov, D.N. Sinelnikov, D.G. Bulgadaryan, Y.M. Gasparyan, E.D. Vovchenko, E.D. Marenkov. Application of LIBS, LA-QMS, LA-TOF-MS for fusion relevant materials analysis.....	85
L. Forlano, A.I. Tolmachev. Angle of incidence dependence of the sputtering yield at ion bombardment of solids.....	89
А.К. Хомяков, С.А. Крат, А.С. Пришвицын, Е.А. Фефёлова, Ю.М. Гаспарян, А.А. Писарев. Влияние ультрафиолетового излучения на содержание и десорбцию дейтерия из соосажденных литиевых слоев.....	92
И.А. Каньшин, Н.В. Мамедов, А.А. Солодовников, Н.Е. Ефимов. Оценка распыления электродов в миниатюрном линейном ускорителе.....	95
Р.Х. Хисамов, Р.Р. Тимиряев, С.Н. Сергеев, Е.А. Корзникова, К.С. Назаров, Р.У. Шаяхметов, Г.Ф. Корзникова, Р.Р. Мулюков. Облучение магния ионами аргона с энергией 5 кэВ, полученного интенсивной пластической деформацией	100
Р.Х. Хисамов, А.М. Борисов, М.А. Овчинников, Е.С. Машкова, Р.Р. Мулюков. Влияние субмикроструктурной структуры никеля на образование конусов на поверхности при ионном облучении и их термическая стабильность.....	104
С.А. Крат, Е.А. Фефелова, А.С. Пришвицын, Ю.М. Гаспарян, А.А. Писарев. Влияние гелия на накопление дейтерия в соосажденных вольфрамовых плёнках	108
Ма Сюале, Чжан Хунжу, Ю.И.Тюрин. Исследование и моделирование выделения водорода из титана и никеля в режиме линейного нагрева.....	111
С.Е. Максимов, Б.Л. Оксенгендлер, Х.Б. Ашуров, Н.Ю. Тураев, Ш.Т. Хожиев. Образование кластеров при ионном распылении: синергетика и комбинаторный механизм.....	115
A. Merkulov. Ultra-low impact energy sputtering using Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry.....	118

В.С. Михайлов, Д.С. Мелузова, П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев. Распыление поверхности вольфрама потоком обратно рассеянных легких атомов.....	119
А.И. Мусин, В.Н. Самойлов. Формирование энергетического распределения атомов, эмитированных с поверхности Ni (100) и наблюдаемых в малом телесном угле.....	123
А.Б.Надирадзе, Д.В.Стручалин. Угловая зависимость коэффициента распыления решетки из параллельных цилиндрических стержней.....	128
К.С. Назаров, Р.Х. Хисамов, Р.Р. Тимиряев, Р.Р. Мулюков. Распыление ультрамелкозернисто вольфрама ионами Ag ⁺ низких энергий.....	132
О.В. Подорожный, А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт. Определение поверхностной энергии межатомной связи для моделирования распыления бинарных материалов ионами галлия методом Монте-Карло.....	135
А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков. Угловая зависимость коэффициента распыления диоксида кремния при воздействии фокусированного пучка ионов галлия.....	140
В.С. Сыпченко, Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин, Ле Чжан. Термостимулированная десорбция из титана, сплаве циркония Zr-1%Nb и тонкопленочных системы Ti/Zr-1%Nb.....	144
О.А. Томилина, В.Н. Бержанский, С.В. Томилин, А.А. Сыров. Формирование гладкого профиля края эпитаксиальных плёнок феррит-гранатов методом ионного травления	148
Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, Ма Сяоле, Чжан Хунжу. Моделирование термостимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Pd, Ni.....	151
<i>Секция 2. Рассеяние и эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновских лучей при ионной бомбардировке.....</i>	155
V. Cristaudo, C. Poleunis, P. Laha, P. Eloy, T. Hauffman, H. Terryn, A. Delcorte. Large substrate effect on the organic ion yields in SIMS analysis using Ar-GCIB.....	157
D. Reiser. Data driven continuum models of surface dynamics - inference of atomistic parameters.....	163
G. Du, J. Guo, W. Liu, R. Wu, J. Zhao, G. Mao, C. Shen, H. Mou, Y. Li. The interdisciplinary application of a GeV single ion microbeam.....	165
У.К. Егоров, Е.В. Егоров, А.А. Галитсин. X-ray emission induced by high energy excitation for element analysis of nanostructures.....	171
Уу.А. Melkozerova, I.K. Gainullin. Three-dimensional modelling of charge exchange between atomic particle and surface with adsorbates.....	175

N.V. Novikov. Evaluated charge – changing cross section data.....	179
<u>E.Yu.Zvkova</u>, <u>E.I.Rau</u>, <u>A.A.Tatarintsev</u>, <u>I.K.Gainullin</u>, <u>K.E.Ozerova</u>, <u>V.V.Khvostov</u>, <u>K.F.Minnebaev.</u> Change in charging state of insulators irradiated by charged particles of medium energy.....	183
<u>V.P. Afanas'ev</u>, <u>P.S. Kaplya</u>, <u>L.G. Lobanova.</u> The effect of multiple scattering on the accuracy of determining the concentration of hydrogen isotopes using ERBS spectroscopy.....	187
<u>I.O. Afanasieva</u>, <u>M.O. Azarenkov</u>, <u>V.V. Bobkov</u>, <u>V.V. Gritsyna</u>, <u>I.I. Okseniuk</u>, <u>D.I. Shevchenko.</u> Comparison of the spatial distribution of the radiation of excited particles sputtered from the garnets and metals under ion bombardment.....	190
<u>P.Yu. Babenko</u>, <u>A.N. Zinoviev.</u> Calculation of nuclear stopping in the semiclassical approximation.....	193
<u>E.R. Burmistrov</u>, <u>L.P. Avakyants.</u> Implementation of non-equilibrium auger - transition during surfaces puttering by corpuscular probes.....	197
<u>V.V. Evstifeev</u>, <u>N.V. Kostina.</u> Anisotropy of the recoil energy during bombardment of a single crystal by slow ions.....	201
<u>N.A. Ivanov</u>, <u>V.L. Paperny</u>, <u>S.S. Kolesnikov</u>, <u>L.I. Bryukvina</u>, <u>S.A. Nebogin.</u> X- ray diffractometry of thin polycrystalline films of lithium fluoride with silver nanoparticles on an amorphous substrate.....	205
<u>V.P. Koshcheev</u>, <u>Yu.N. Shtanov.</u> Simulation of electronic terms of diatomic molecules in the first order of perturbation theory.....	209
<u>V.A. Litvinov</u>, <u>I.I. Okseniuk</u>, <u>D.I. Shevchenko</u>, <u>V.V. Bobkov.</u> Study of secondary ion emission during the interaction of Zr ₂ Fe getter alloy with oxygen...	213
<u>M.N. Makhmudov</u>, <u>E.N. Moos.</u> Features of selective photoionization in ion spectroscopy.....	218
<u>V.S. Mikhailov</u>, <u>P.Yu. Babenko</u>, <u>A.P. Shergin</u>, <u>A.N. Zinoviev.</u> Lifetime of the 2pπ-vacancies and auger transitions in the quasimolecule Ne ⁺ -Ne.....	222
<u>S.S. Moskalenko</u>, <u>I.K. Gainullin.</u> Theoretical study of charge transfer between metal surface and three-dimensional atomic states.....	226
<u>S.S. Volkov</u>, <u>T.I. Kitaeva</u>, <u>S.V. Nikolin</u>, <u>A.A. Kotchurov</u>, <u>N.L. Puzevitch.</u> Charging processes on the surface and interfacial borders.....	230
<u>Yaoming Wang</u>, <u>Y.I. Tyurin</u>, <u>N.N. Nikitenkov</u>, <u>V.S. Sypchenko.</u> Non-stationary luminescent methods for studying the interaction of hydrogen atoms beam with surface of solids.....	233
<u>V.E. Yurasova</u>, <u>K.A. Tolpin.</u> Spatial distribution of secondary ions from single crystal and amorphous targets.....	237