

XXIII Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП – 2017»

XXIII International Conference
Ion – Surface Interactions «ISI – 2017»

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
ИНСТИТУТ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАН
ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени Н.Э.Баумана

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2017

Труды XXIII Международной конференции

21-25 августа 2017 г.
Москва, Россия

Редакторы

Е.Ю. Зыкова

Московский Государственный Университет

П.А.Карасёв

Санкт-Петербургский Политехнический Университет

А.И. Титов

Санкт-Петербургский Политехнический Университет

В.Е. Юрасова

Московский Государственный Университет

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Russian Academy of Sciences
National Research Nuclear University «MEPhI»
Moscow State University
Saint Petersburg Polytechnic University
Moscow Aviation Institute
Institute of Microelectronics Technology RAS
Yaroslavl State University
Bauman Moscow State Technical University

Ion-Surface Interactions

ISI–2017

Proceedings
of the XXIII International Conference

August 21-25, 2017
Moscow, Russia

Editors

E.Yu. Zykova

Moscow State University

P.A.Karaseov

Saint Petersburg Polytechnic University

A.I.Titov

Saint Petersburg Polytechnic University

V.E.Yurasova

Moscow State University

Volume 2

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

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

MASS SPECTROMETRY ON SPUTTERED NEUTRAL MATERIAL WITH PROJECTILE ENERGIES FROM KeV TO GeV

L. Breuer^{1*}, F. Meinerzhagen², M. Herder², D. Severin³, M. Bender³, N. Winograd¹, M. Schleberger² and A. Wucher²

¹*Chemistry Department, The Pennsylvania State University, 104 Chemistry Building,
University Park, Pennsylvania 16802, United States*

²*Faculty of Physics, University of Duisburg-Essen, Lotharstr. 1-21, 47057
Duisburg, Germany*

³*GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Planckstr. 1, 64291 Darmstadt, Germany*

[*lars.breuer@psu.edu](mailto:lars.breuer@psu.edu)

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is a powerful tool in analyzing the chemical composition of surfaces and it has become one of the standard tools in materials science. Even though this technique has been in use for several decades, there are still some fundamental questions unanswered. One of the most pressing problems to be solved is the understanding of the ionization of emitted material during the sputtering process. Theories targeting this question consider the electronic excitation at the surface during particle emission as an important parameter, allowing predictions of ionization probabilities in very rare cases. Ionization probabilities are usually of the order of $<10^{-3}$ for organic samples and even lower for clean metal surfaces. The more complex the sample system is, the less predictable are the influences on the ionization probabilities. In cases with more than one component present at the surface, the substances may influence each other's ionization probabilities, leading to signal enhancement, reduction, or complete suppression. These effects are called matrix effects.

Investigating these effects makes it necessary not to only investigate sputtered ionized particles, but also neutrally emitted material. To gain access to the information contained in the sputtered neutral species, post-ionization techniques have to be applied to the experiment. This allows not only to use material sputtered as ions, but also to make use of the neutrally emitted material, which represents in most cases the vast majority of the sputtered material. The beauty of analyzing post-ionized neutrals is not only the capability of increasing the measured signal and being able to investigate fundamental processes in the sputtering process, such as measuring ionization probabilities, but also the capability to overcome matrix effects by decoupling the sputtering and ionization process. As pointed out earlier, the electronic excitation at the surface during the sputtering process is used as a parameter to model and

predict ionization probabilities during the sputtering process. That makes changing the energy transfer channel from the projectile to the solid a very interesting parameter to vary by changing the energy of the primary particle from the range of keV kinetic energies up to total kinetic energies of GeV.

Up to a kinetic energy of a couple of a few hundred keV, the kinetic energy of the projectile is transferred to the sample mainly by hard collisions directly to the nuclear sub-system, this so-called nuclear stopping may lead to the emission of particles from the solid (nuclear sputtering). Energy from the projectile is transferred to the electronic system, e.g. by electronic friction of the projectile and the recoils or electron promotion. The processes leading to energy transfer from the projectile to the electrons of the target are accordingly called electronic stopping. By increasing the kinetic energy of the primary particle into the range of several MeV/u, the situation changes dramatically. The higher the energy, the lower the amount of energy directly transferred to the nuclear system. After reaching a maximum in the low to mid energy region the amount of nuclear stopping is decreasing. Simultaneously the amount of the electronic stopping and with it the energy transferred to the electronic system of the solid increases, until it reaches a maximum around a few MeV/u of kinetic energy of the projectile (figure 1). The energy which has been deposited in the electronic system of the solid is transported away from the point of impact and transferred to the nuclear system by e.g. electron-phonon-coupling, depending on the electronic properties of the target. This energy transfer will eventually lead to particle emission from the target, called electronic sputtering. The different energy channels not only change the electronic excitation at the surface during the emission of particle, but also change the way particles are emitted. While nuclear sputtering is induced by hard collisions of the projectile and recoils with atoms in the target, almost no direct interaction between the primary particle and the atoms and molecules of the target is involved in electronic sputtering and emission occurs through a thermal spike process. Due to the less violent nature of the electronic sputtering process, the damage build-up in molecular samples, such as organic layers, may be greatly reduced.

To investigate the influence of the different energy transfer channels on the sputter yields and secondary ion yields an instrumental setup has been designed and installed at the M-Branch at the GSI Helmholtz center for heavy ion research in Darmstadt, Germany. Here, we present the design and the development of novel methods to integrate the new setup into the existing structure of M1 branch of the UNILAC (universal linear accelerator) beam line.

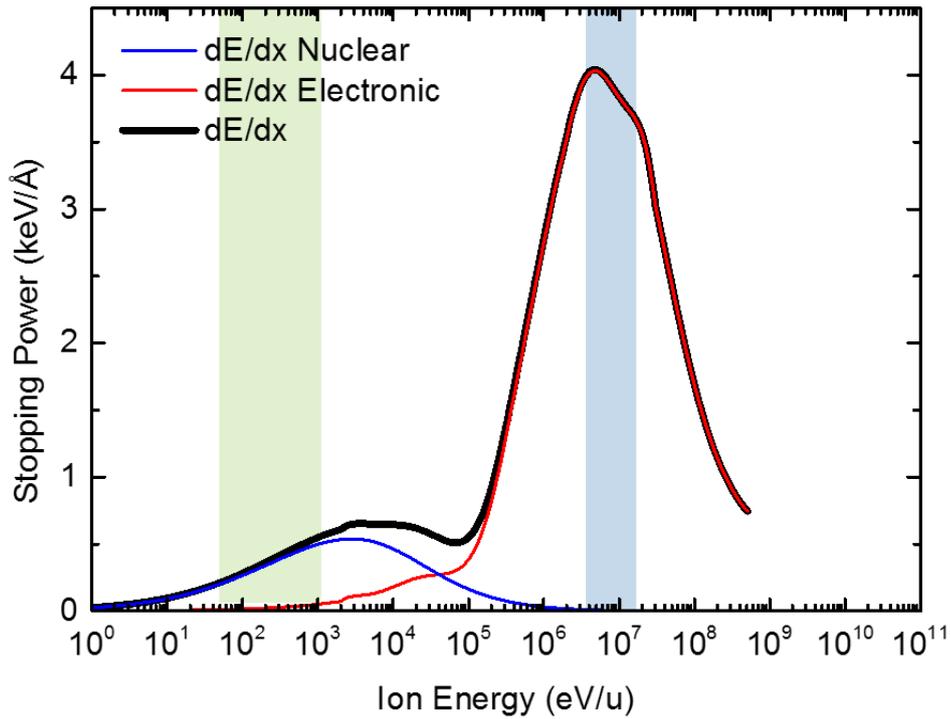


Figure 1: SIMION calculation of the stopping power for an Au projectile in an Ag sample. The green marked area represents the energy regime of common keV-SIMS, the blue area marks the energy regime of the MeV-SIMS setup at GSI.

Our instrument is a reflectron type time-of-flight (ToF) mass-spectrometer, which uses the swift heavy ion pulses, delivered by the UNILAC, or a pulsed 5 keV rare gas ion beam as primary ion source. Commonly ToF-SIMS experiments use short ion pulses of the order of a few 10 ns up to a few μ s width. In contrast to these conditions the pulses of the UNILAC (3.6 MeV/u to 11.3 MeV/u) have typical width of a few ms and comparable low repetition rates. While typical ToF-SIMS experiments operate at repetitions rates in the order of 10 kHz, the highest repetition rate the UNILAC is capable to deliver is 50 Hz. In normal operation, these 50 Hz are split between multiple experiments, leaving repetition rates as low as $> 1 - 10$ Hz for each experiment. Due to the long pulses and the extremely low repetition rate new and novel concepts had to be developed to prevent wasting valuable beam time and to ensure effective operation. The solution to this problem is to operate the ToF-SIMS experiment using a multiple extraction scheme, such that the extraction voltage is not applied only once after the primary ion bombardment ends, but multiple times during a single shot. To assure the same experimental conditions for MeV and keV bombardment, the spectra using the 5 keV rare gas ion beam were acquired within the breaks between two consecutive UNILAC pulses, using the same multi extraction beam. In addition to that control spectra were collected during

the break as well to prove that the measured signals arise from the ion bombardment and are not caused by noise or other influences.

To access the sputtered neutral counterparts to the emitted ions, the instrument is equipped with an F₂ excimer laser, delivering 5-7 ns long pulses with a wavelength of 157 nm and a corresponding energy of 7.88 eV. These laser pulses are focused into the plume of sputtered material to post-ionize the emitted neutral particles in a single photon ionization scheme. By adding post-ionization to the timing scheme, six spectra are acquired during a single UNILAC cycle. In addition to the MeV- and keV-SIMS and blank spectra, an MeV-SNMS (secondary neutral mass spectrometry), keV-SNMS and residual gas spectrum are collected. The latter is important to distinguished between signals arising from sputtered neutrals or residual gas in the vacuum chamber.

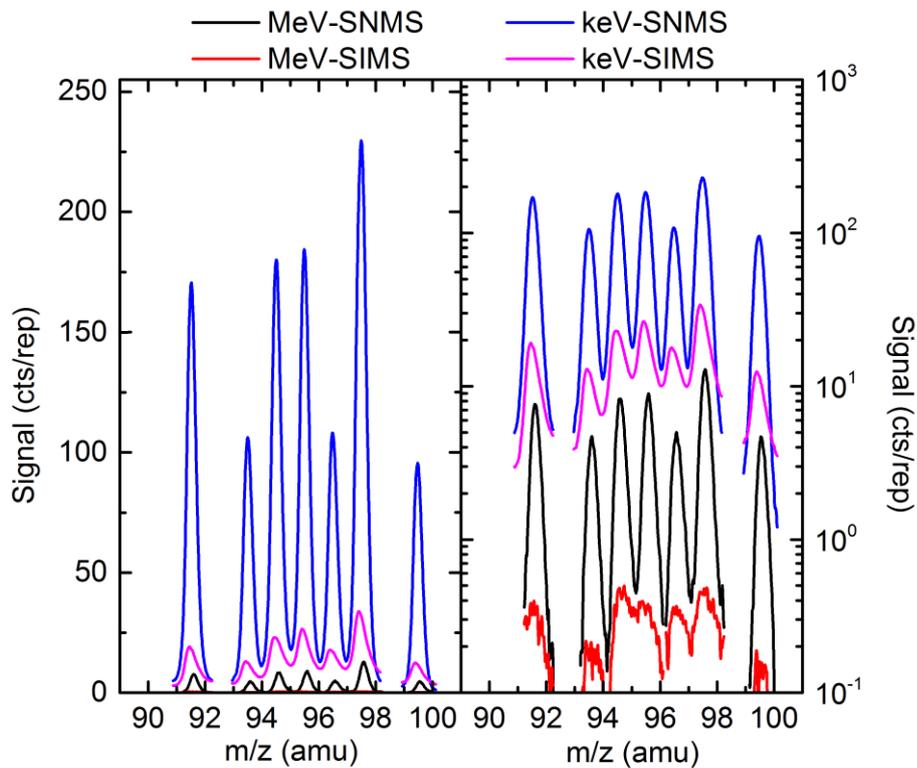


Figure 2: Mo spectra of secondary ions and neutrals sputtered from a clean molybdenum surface with 5 keV Ar and 4.8 MeV/u ¹⁹⁷Au²⁶⁺ projectiles. The left-hand panel shows a linear signal axes, the right-hand one a log-scale on the y-axes [1].

Here, we present the application of this technique to metal samples, organic films and ionic crystals. By comparing the measured signals for secondary neutrals and ions sputtered under MeV/u bombardment and keV bombardment, shown in figure 2, we were able to calculate ionization probabilities for sputtered Molybdenum. As a general trend, we observed for

Molybdenum and other metallic samples, that ionization probabilities in nuclear sputtering conditions and electronic sputtering are of the same order of magnitude. These findings were surprising on the first glance, due to the very different amount of energy transferred to the nuclear sub-system in both cases. A possible explanation for the similarity of the ionization probabilities are the good electronic properties of metals. The initial peak of electronic excitation energy has to be transferred from the electrons to the nuclear system to create particle emission. By the time this processes is completed the electronic excitation at the impact point has been transported away, leading to similar electronic conditions at the surface as in keV sputtering. A way to test this hypothesis is to trap the electronic excitation by changes of the topography of the sample. For that purpose, thin silver films of different thickness and surface coverage were created. The thicknesses of these films varied from approximately 3 nm to 10 nm. While the thinnest films formed nano-islands of 25 nm diameter the thicker films the coverage increased with film thickness until a complete coverage was reached at a thicknes of 10 nm. Here, we present the influence of the changing topography on sputter yields and ionization probabilities under irradiation with an 4.8 MeV/u $^{197}\text{Au}^{26+}$ ion beam.

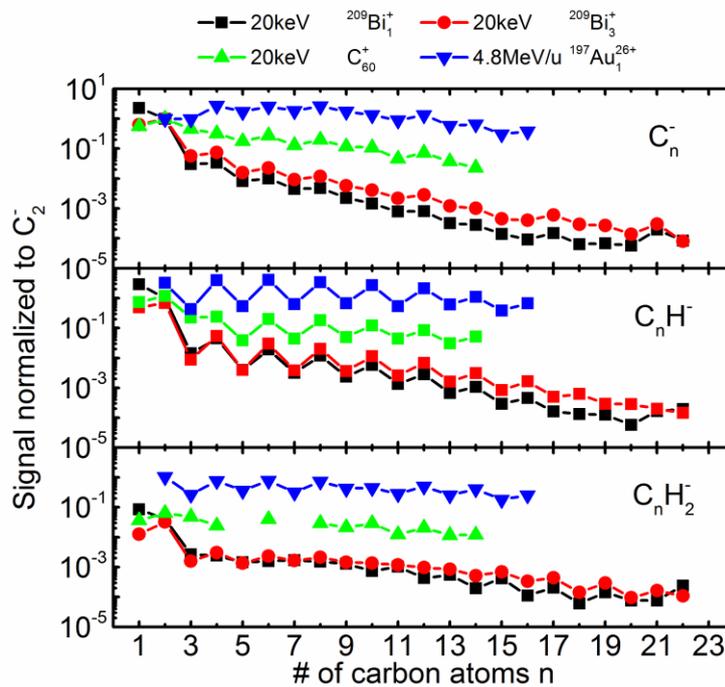


Figure 3: Signal measured for different carbon hydrate anions sputtered from a coronene sample, normalized to the C_2 signal [2].

To investigate the effects of high energetic particle bombardment on the sputtering of molecular samples, different organic layers were deposited on Si substrates. From common keV SIMS it is known, that the use of atomic projectiles with kinetic energies of a few keV leads to fast damage build-up, making these projectiles not suitable for analysis. Cluster projectiles have been found to be the better choice for the analysis of organic films, due to their capabilities to clean up the damage produced by them at the same time. We compared the sputtering process with atomic projectiles in the keV regime (30 keV Bi₁⁺), small metal clusters (30 keV Bi₃⁺), Buckminster fullerens (20 keV C₆₀⁺) and swift heavy ions (4.8 MeV ¹⁹⁷Au₁²⁶⁺) regarding the fragmentation pattern they produce. Figure 3 shows the normalized signals of typical fragments sputtered from a coronene sample, normalized to the corresponding signal of the C₂ fragment. In another set of experiments, we analyzed the temporal emission behavior of a Irganox 1010, which has become a widely used standard in the SIMS community. These experiments revealed that not only sputtering leads to particle emission during swift heavy ion bombardment, but also a thermal desorption process has to take place.

1. L. Breuer, F. Meinerzhagen, M. Bender, D. Severin, A. Wucher, Nucl. Instr. and Meth. B 365 (2015) 482
2. L. Breuer, F. Meinerzhagen, M. Herder, M. Bender, D. Severin, J.O. Lerach, A. Wucher J Vac Sci Technol B 34, 03H130 (2016).

DEVELOPMENT OF ION BEAM ANALYSIS TECHNOLOGY FROM VACUUM TO AMBIENT

J.Y. Kim, H.J. Lim, K.W. Jung, DaeWon Moon

Department of New Biology, DGIST, Dalsung, Daegu, Korea 711-873

dwmoon@dgist.ac.kr

Ion beam analysis methods have been successfully development for surface and interface analysis such as Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and Medium Energy Ion Scattering (MEIS) with indispensable contributions to semiconductor and display industries, thin films, nanoparticles, and recently bio-analysis. However, most of SIMS and MEIS techniques have been developed for vacuum environment. Vacuum provides ideal and clean environment but most of important issues must be investigated in ambient conditions such as liquid interface, corrosion, battery, and biology.

We recently have been trying to develop ion beam analysis techniques applicable to ambient environments. Firstly, we developed ambient mass spectrometric imaging techniques based on laser ablation and plasma ionization for live cells and tissues imaging. The method is based on nanoparticle assisted femtosecond laser desorption and nonthermal plasma induced ionization for ambient MS imaging as shown in Fig. 1. We found that the desorption of

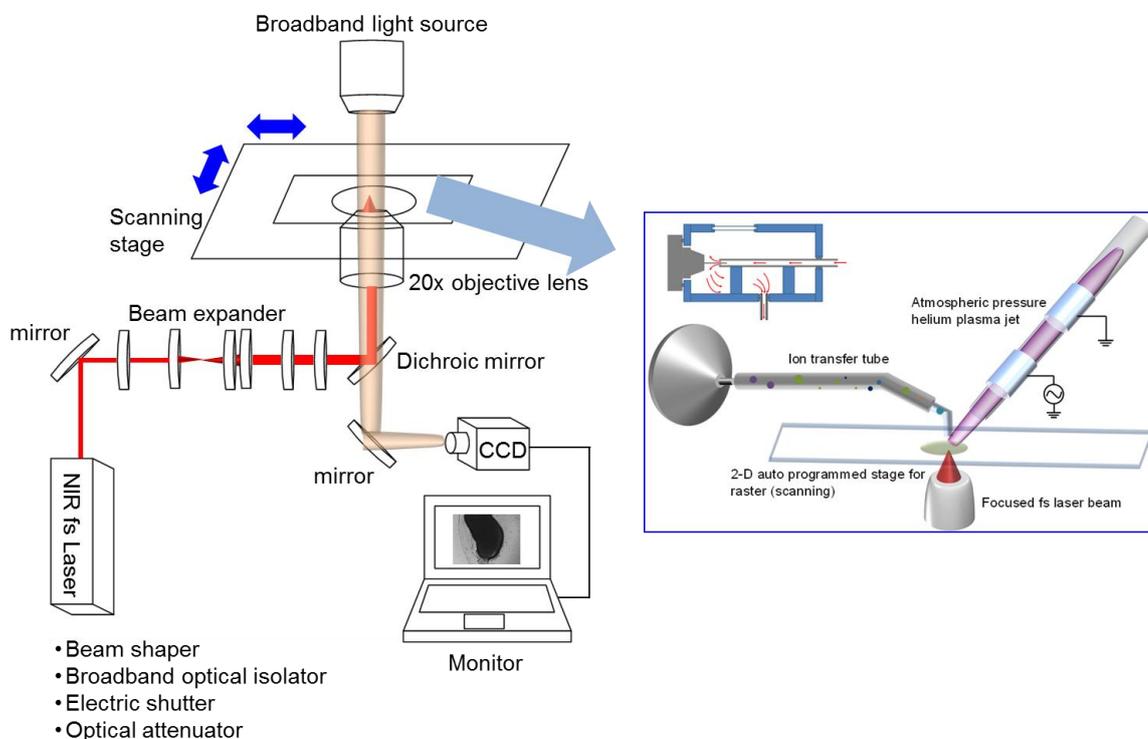


Fig. 1: Schematic diagram of ambient mass spectrometer.

molecules in the tissue was greatly enhanced by the strong photothermal effect of gold nanorods and femtosecond laser, and the subsequent ionization process with nonthermal atmospheric helium plasma jets enabled production of sufficient amount of molecular ions of important molecules from a live hippocampal tissue, such as monoacylglycerols, cholesterols, ceramides, fragments of sphingolipids and glycerophospholipids. Combined the ambient mass imaging with microscopic sample scanning, MS imaging with spatial resolution of 1.4 μm could be obtained. The detected ions were observed to differ in spatial distribution according to sub-regions of the hippocampal tissue as shown in Fig. 2. In addition, the ambient nanoPALDI MS imaging shows the decrease of cholesterol by treating methyl β -cyclodextrin, which envisions the potential of new MS imaging platform for live tissue imaging and live tissue based drug screening without nay pretreatment and/or labeling process.

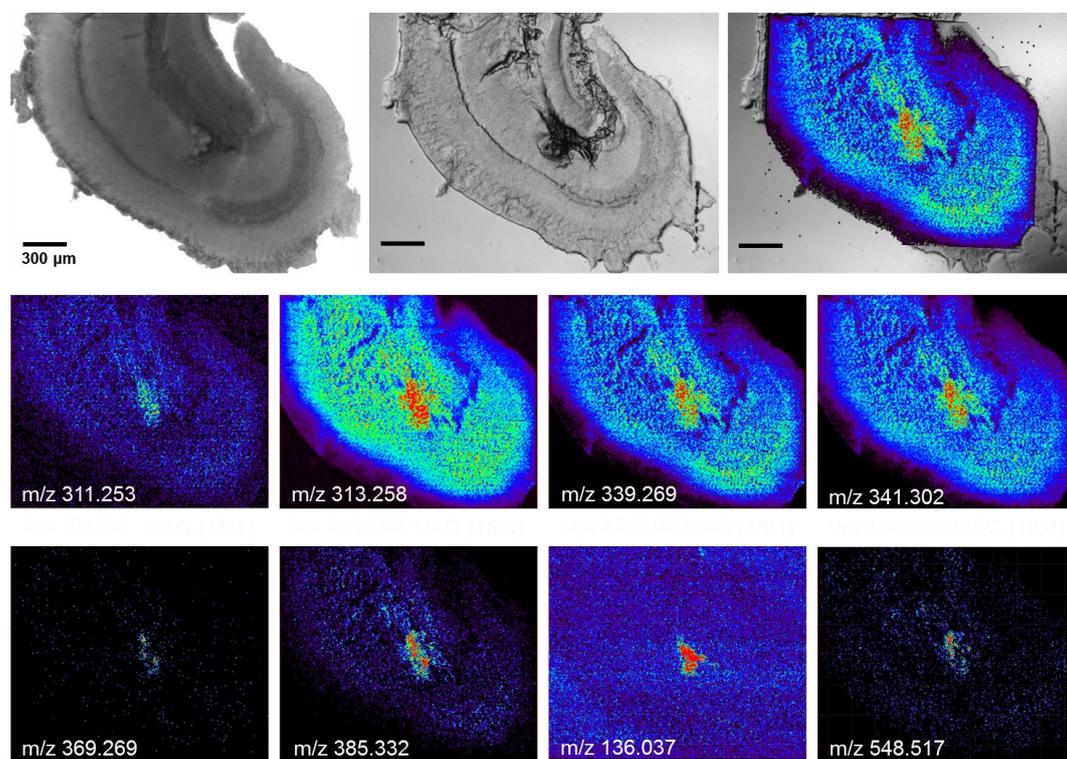


Fig. 2: ambient mass spectrometric imaging of a mouse hippocampal tissue.

Secondly, we have been trying to apply MEIS for liquid interface depth profiling using a UHV compatible liquid cell with a graphene window. An electric double layer (EDL) at the KI electrolyte and graphene solid interface was analyzed by TOF-MEIS. we report medium energy ion scattering (MEIS) can be used to profile the composition and structure of liquid

interfaces with single atomic depth resolution. We have developed a liquid cell to be used in UHV conditions with a graphene window for MEIS analysis as in Fig. 3. A single layered or multiple layered graphene window has little effects on the scattered ion energy and angle so that the liquid interface between graphene and liquid interface could be profiled with MEIS in atomic scale.

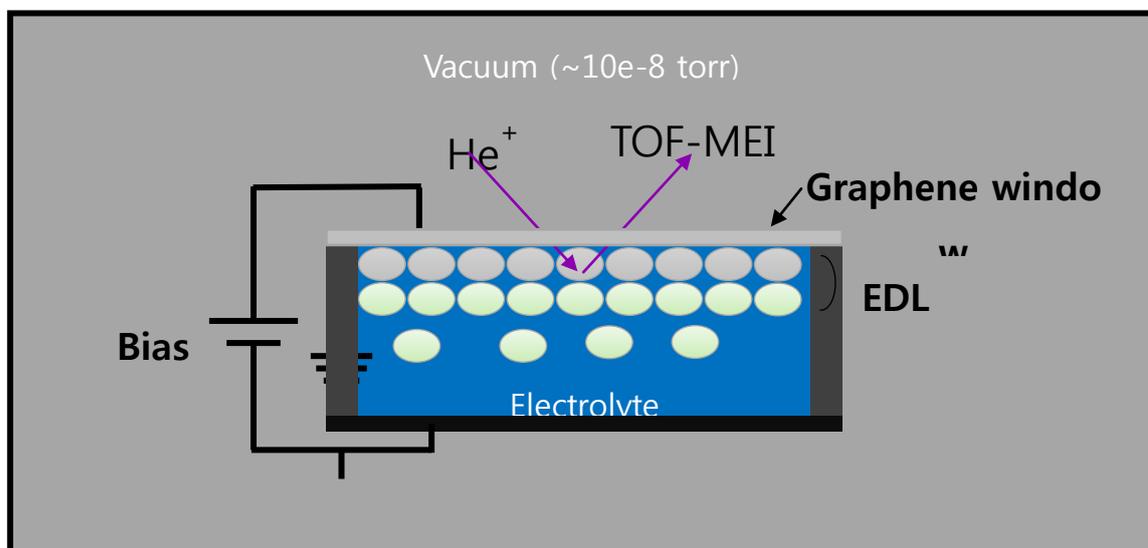


Fig3: Schematics of a UHV compatible liquid chamber

We focused on profiling the electric double layer (EDL) structure which has been known for a long time to play important roles in electrochemistry and microfluidics and liquid surface chemistry. However, the atomic scale profiles of EDL have not been reported. With MEIS we could measure the composition profiles of EDL with single atomic depth resolution and the dependence of EDL structures on bias voltage and electrolyte concentration could be measured.

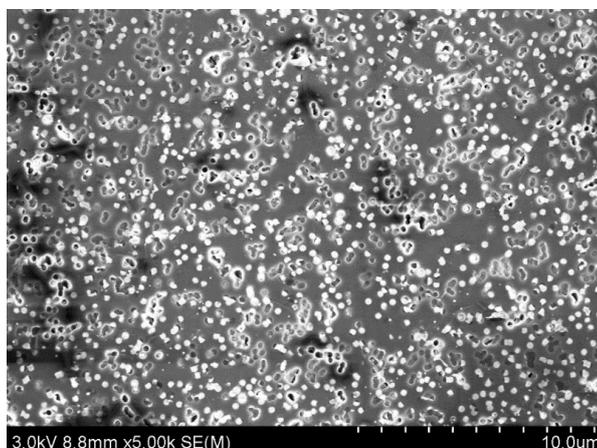


Fig. 4-1: SEM image of liquid filled liquid chamber for TOF-MEIS analysis

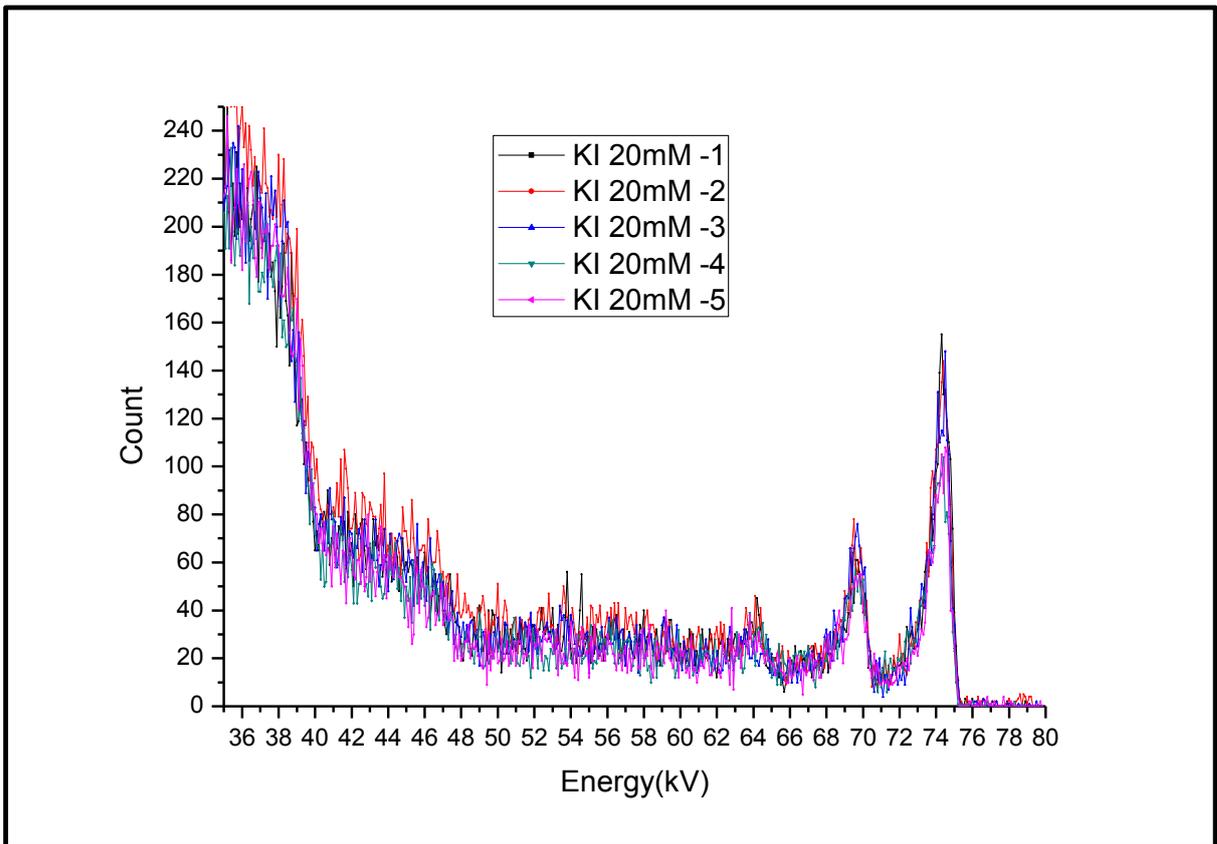


Fig 4-2: TOF-MEIS spectra revealing the EDL structure formed between KI electrolyte solution and a graphite.

In addition to MEIS, we studied the feasibility of He Ion Microscopy (HIM) for investigation of liquid interface for nanoscale imaging. Even though HIM cannot depth profile liquid interfaces, sub nm imaging capability of HIM should be useful for liquid interfaces. Combined MEIS and HIM analysis of liquid interfaces, especially bioliquid interfaces is in progress

With preliminary ambient ion beam analysis results, progresses and future plans will be discussed to develop ion beam analysis technology practically powerful for various fields of nano and bio technology.

SIMS ON SMALLEST SCALE

N. Klingner^{*}, R. Heller^{*}, G. Hlawacek^{*} and S. Facsco^{*}

^{*} *Ion Beam Center (IBC), Institute for Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany,*
e-mail: n.klingner@hzdr.de

Ongoing miniaturization in semiconductor industry, nanotechnology and life science demands further improvements for high-resolution imaging, fabrication and analysis of the produced nanostructures. Continuously shrinking object dimensions lead to an enhanced demand on spatial resolution and surface sensitivity of modern analysis techniques. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), as one of the most powerful technique for surface analysis, performed on nanometer scale may comply with this challenge. The mass of sputtered ions directly serves elemental and molecular information and even allows measuring isotope concentrations.

During last decades, primary ion species used in SIMS have optimized in terms of best ionization probabilities and small molecule fragmentation. Thereby, highest mass-resolution has been one of the biggest design goals in the development of new SIMS spectrometers. In contrast to former developments, our approach aims for ultimate lateral resolution.

Typically the lateral resolution is limited by the probe size of the primary ion beam. Minimal probe sizes can be achieved using Gas Field Ionization Sources (GFIS) in a Helium Ion Microscope (HIM). Due to the high brightness of up to $5 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$ and the sharp primary ion energy of $30000 \pm 1 \text{ eV}$ spot sizes below 1 nm can be achieved. In recent years Helium Ion Microscopy has been developed as a valuable tool for nanofabrication and high-resolution imaging. However, in terms of analytical capabilities it is still lacking behind electron microscopes. Recently, we implemented Time of Flight (TOF) spectrometry to the HIM and thus enabled the measurement of the energy of backscattered particles and simultaneously the mass of sputtered ions [1, 2]. SIMS has also been achieved by adding a sophisticated magnetic sector field analyzer to the HIM [3]. In this way SIMS could be performed with unprecedented spot sizes.

Using a sufficient small ion probe size in the HIM the achievable lateral resolution for bulk samples is mainly determined by the size of the collision cascade and the sputtering process by impinging primary ions and backscattered particles. Different binary collision codes were utilized to simulate the ion-solid interaction for various beam and sample parameters. Here we discuss the origin of sputtered particles with respect to the primary ion impact. We will show simulation results for pristine samples as well as in dependence of increasing ion beam fluence. The size of the collision cascade influences the intermixing behavior and therefore the achievable depth resolution [3]. Low primary ion energies would be favorable but widen the spot size in the microscope.

Another constrain for the limited minimal resolution is the finite amount of available sample material, which is analyzed. Therefore it is crucial to collect as much information on the sample composition as possible prior the destruction or intermixing of the sample layers. Collection efficiency of the ion extraction optics should be close to one. Ultimately, the detection limit for an element is determined by the ratio of charged emitted particles during sputtering. This so-called useful yield (UY) was studied for Helium and Neon and could be enhanced by Oxygen gas flooding on the sample surface [4]. The detection limit was calculated for various minimal feature sizes for a 10nm thick layer (Fig 1). Unfortunately the charge state of sputtered particles is strongly influenced by the surface chemistry, which makes quantification hard and standards necessary.

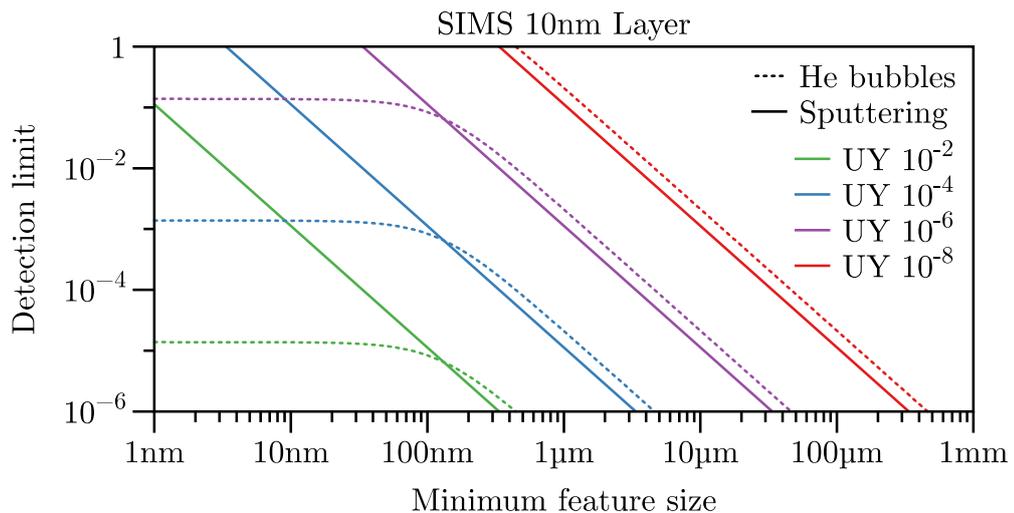


Fig 1: Detection Limit for SIMS as a function of the minimum feature size and a layer thickness of 10 nm for various usefull yields (UY).

The available space in the HIM is strongly limited by the arrangement of multiple devices around the focal point making it necessary to extract the secondary ions and guide them to the mass spectrometer. We will discuss benefits and drawbacks of several approaches.

As a common feature for all kind of mass spectrometers, the ions have to be extracted in a narrow beam and accelerated to a sharp ion energy. Simultaneously, the applied extraction fields near the sample surface or extensions should not distort the primary beam focus and influence the optical performance of the microscope.

The TOF spectrometer presented here is minimal invasive to the microscope and therefore the high-resolution capabilities of the device are not derogated when the TOF setup is not in use. The system can be retrofitted and flange-mounted on one of the free ports the HIM offers.

The TOF measurements are triggered by blanking the primary ion beam into an existing Faraday cup and release the beam for short time windows to ensure minimal applied fluence. Using a custom made blanking electronic we could achieve pulse lengths down to 17 ns. The sputtered secondary ions are accelerated by applying a bias voltage up to +/-500 V towards the extraction system on ground potential. We used ion optics simulations and a genetic algorithm to tune the ion optics inside the spectrometer for high mass resolution and high extraction efficiency. A trajectory simulation for the secondary ions flight paths within the ion extraction system is shown in Fig. 2.

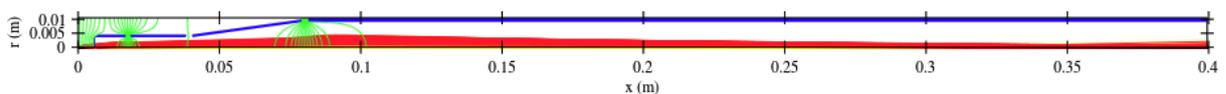


Fig 2: Simulated trajectories of 1000 ions through the ion extraction optics. For best extraction efficiency the sample (on the left side) must be oriented towards the extraction system. The optics was designed to use a maximum extraction potential of +/-500V to ensure use of standard sample holder.

The secondary ion mass spectrometry technique can be used in the microscope to measure mass spectra of selected regions of interest, to create depth profiles on small spots or to map the lateral distribution of selected element masses. The measurements are recorded in list mode and allow post evaluation. Preliminary TOF-SIMS spectra obtained from different samples are presented in Fig 3.

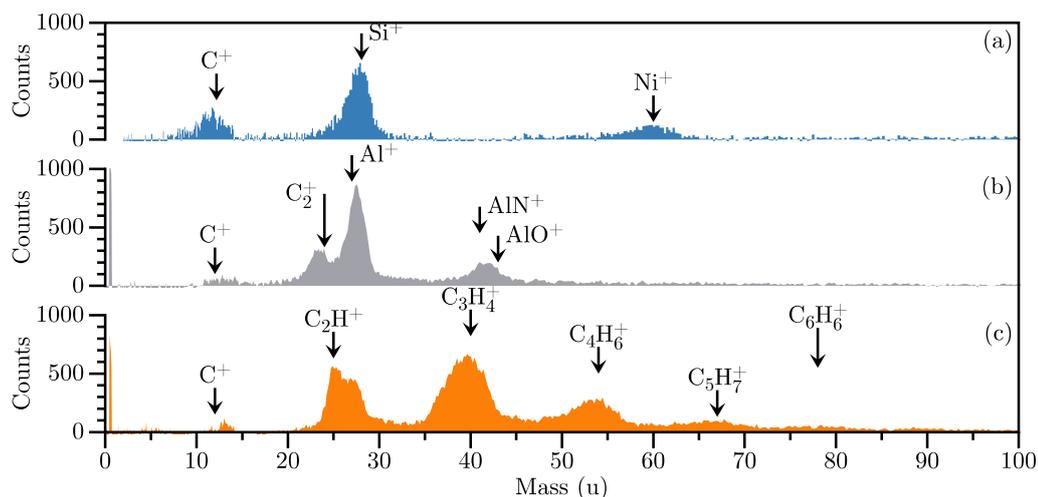


Fig 3: Secondary ion mass spectra using preliminary extraction system for different samples. (a) Reference sample containing carbon, silicon, nickel and gold (b) aluminum foil (c) organic glue.

TOF-SIMS in the HIM is perfectly capable of delivering an excellent elemental contrast for imaging purposes. However the lateral resolution could not reach the intrinsic imaging capabilities by just measuring the secondary electron yield. In order to combine the elemental information with the high resolution imaging correlative microscopy represents the best way. However, quantification of elements in mixed layers cannot be done from pure SIMS measurements without comparison to standards. This drawback of SIMS is partly compensated by additional measurement of TOF backscattering spectra.

In the present contribution we intent to present the technical realization of our TOF-SIMS approach and show first results, drawbacks and derived conclusions for the practical use of this promising technique. We will further stress out the benefits of correlative measurements in different modes (SIMS, backscattered particles, secondary electrons), giving a maximum of information on the subject of interest.

- [1] N. Klingner, R. Heller, G. Hlawacek, J. von Borany, J.A. Notte, J. Huang, S. Fasco. *Ultramicroscopy* 162 (2016), 91-97
- [2] R. Heller, N. Klingner, G. Hlawacek. *Helium Ion Microscopy*, Chapter 12, Springer (2016)
- [3] T. Wirtz, D. Dowsett, P. Philipp. *Helium Ion Microscopy*, Chapter 13. Springer (2016)
- [4] T. Wirtz, N. Vanhove, L. Pillatsch, D. Dowsett, S. Sijbrandij, J.A. Notte. *Applied Physics Letters* 101 (2012)

О ФОРМИРОВАНИИ ЧАСТИЦ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ В СКРЕЩЕННЫХ $E \times H$ ПОЛЯХ

ON EXCITED PARTICLES FORMATION IN CROSSED $E \times H$ FIELDS

И.А. Афанасьева, В.В. Бобков, В.В. Грицына, Ю.Е. Логачев, А.А. Скрипник,
И.И. Оксенюк, Д.И. Шевченко
I.A. Afanasieva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, Yu.E. Logachev, A.A. Skrypnik, I.I. Okseniuk,
D.I. Shevchenko

*НИПЛИП, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
пр-кт Курчатова 31, Харьков, Украина, 61108,
e-mail: vbobkov@mail.ru*

The analysis of radiation from ionization zone of magnetron discharge in crossed $E \times H$ fields was done. The processes of formation of cathode substance excited particles in discharge plasma was considered. It was suggested the possibility use of magnetron discharge for element rapid-analysis.

Оптическая спектрометрия лежит в основе ряда аналитических методов исследования состава материала образца и процессов, протекающих на его поверхности и в объеме. Связано это с высокой достоверностью определения природы излучающей частицы по ее спектру и относительной простотой системы анализа и регистрации излучения. Важной особенностью при этом являются способы возбуждения частиц, входящих в состав исследуемых мишеней. Прежде всего к ним относятся искровой и дуговой разряды, анализ излучения плазмы которых позволил получить оптические спектры практически всех элементов периодической системы [1] и многих молекул (окислов, гидридов, нитридов, кластеров ряда металлов) [2]. Явление ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ) заключается в испускании электромагнитного излучения возбужденными частицами, отлетающими от поверхности при ее облучении ионами кэВ энергий. Метод ионно-фотонной спектрометрии (ИФС), основанный на явлении ИФЭ, позволяет исследовать изменение элементного и кристаллического состава поверхности образца в процессе ионной бомбардировки, определять параметры зонной структуры твердого тела, исследовать формирование наноструктур в процессе ионной бомбардировки и др. [3].

В последнее время заметно вырос интерес к изучению физики магнетронного разряда (МР), так как наряду с традиционным технологическим применением [4], он используется для решения ряда физических проблем [5]. Интенсивное свечение плазмы над поверхностью катода магнетрона указывает на возможность использования оптической спектрометрии для экспресс-анализа элементного состава твердых тел.

В работе исследовался процесс формирования возбужденных частиц в плазме МР в скрещенных $E \times H$ полях. Характерные параметры работы МР: давление газа (Ar) 4-10 Па, разрядный ток до 120 мА, разрядное напряжение несколько сотен вольт, катод медный. Возбужденные частицы в МР образуются не только при распылении атомов материала катода под действием налетающих ионов газа, но и при столкновении выбитых с поверхности катода частиц с большим количеством свободных электронов в магнитном поле в зоне ионизации и возбуждения [6] плазмы магнетрона. Излучение плазмы выводилось через окно в вакуумной камере планарной магнетронной распылительной системы (МРС), фокусировалось на входную щель спектрографа ИСП-51 и регистрировалось на фотопленку. Такая система анализа и регистрации спектра излучения возбужденных частиц из области яркого свечения МРС позволяет сохранять одинаковые условия возбуждения для всех частиц, эмиссии которых исследуются, и дает возможность определять распределение возбужденных частиц от поверхности катода. На рис.1 приведен спектр свечения МР, указаны длины волн и интерпретация ряда линий спектра.

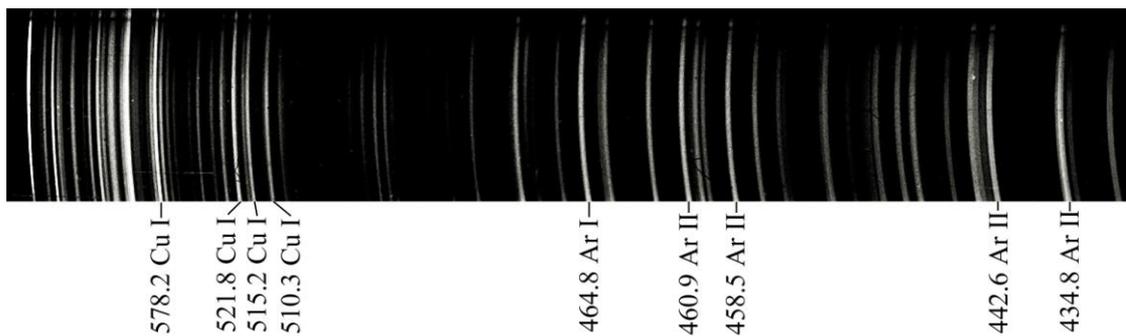


Рис.1 Участок спектра свечения плазмы магнетронного разряда.

Высота линий в спектре соответствует направлению (l) зоны ионизации перпендикулярно к поверхности катода МРС. Для исследования были выбраны три линии спектра Cu I: $\lambda 521.8$ нм, $4d^2D_{5/2}-4p^2P^0_{3/2}$ (6.19 эВ); $\lambda 515.3$ нм, $4d^2D_{3/2}-4p^2P^0_{1/2}$ (6.19 эВ); $\lambda 510.3$ нм, $4p^2P^0_{3/2}-4s^2D_{5/2}$ (3.82 эВ). В скобках указана энергия возбуждения верхнего уровня перехода. Так как интенсивность спектральной линии (I) является энергетической величиной и связана с числом возбужденных частиц (n^*) и энергией кванта ($h\nu$) соотношением $I = n^*h\nu$, то изменение интенсивности линии вдоль направления от поверхности катода МРС отражает изменение числа возбужденных частиц, излучающих фотоны на длине волны исследуемой линии. На рис.2 приведены зависимости $\ln I(l)$ для исследованных линий меди.

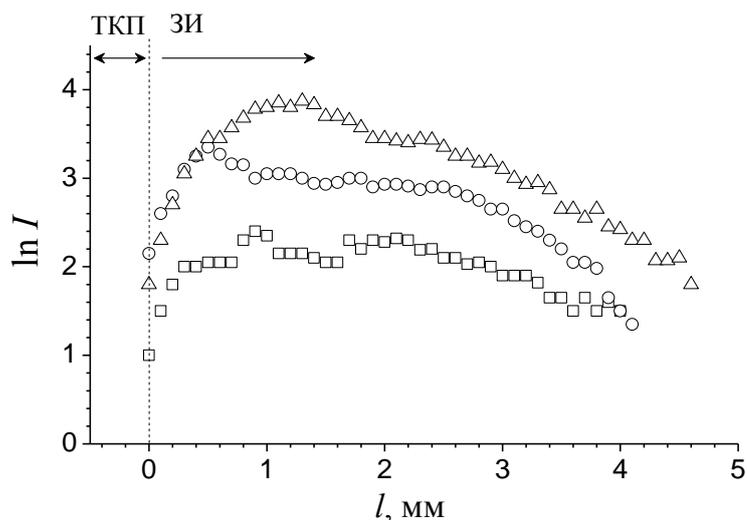


Рис.2 Зависимость $\ln I(x)$ ряда линий спектра Cu I: $\lambda 515.3$ нм (\square), $\lambda 521.8$ нм (\circ), $\lambda 510.3$ нм (Δ). ТКП – катодное темное пространство, ЗИ – зона ионизации [6].

Видно, что распределение возбужденных атомов меди в разряде является сложной функцией расстояния. Более того, в зависимости от режима работы магнетрона, относительная интенсивность исследуемых линий существенно изменяется. Причем, это изменение отличается для частиц, возбужденных в состоянии с различной энергией возбуждения. Связано это, вероятно, с различной эффективностью возбуждения верхнего состояния исследуемого перехода в атоме меди электронами ионизационной зоны плазмы разряда.

В работе проведено сравнение эффективности возбуждения атомов меди в МРС и при бомбардировке меди ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ. Оказалось, что для получения одинаковой интенсивности линии спектра Cu I $\lambda 521.8$ нм время экспозиции пленки в случае ИФЭ равнялось 4 часам, а время экспозиции излучения МР составляло 5 сек. Оценки показывают, что эффективность возбуждения атомов меди в магнетронном разряде в 5000 раз выше, чем при ионной бомбардировке (ИФЭ).

Полученные в работе результаты указывают на высокую эффективность возбуждения частиц материала катода в магнетронном разряде и возможность влиять на нее изменением режима работы магнетрона в зависимости от энергии возбуждения исследуемого возбужденного состояния выбитой из катода частицы. Это свидетельствует о возможности разработки метода элементного экспресс анализа твердых тел с использованием магнетронного разряда в скрещенных $E \times H$ полях.

[1] А.Н.Зайдель, Таблицы спектральных линии, М: Наука, 1977.

[2] Р.Пирс, А.Гейдон, Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. Иностран. лит., 1949.

[3] V.V.Bobkov, V.V.Gritsyna, V.T.Gritsyna, I.A.Afanasyeva, D.I.Shevchenko, J. of Surf. Inv. 10 (2016) 1234.

[4] Б.С.Даналин, В.К.Сырчин, Магнетронные распылительные системы, М: Радио и связь, 1982.

[5] В.М.Градов, А.М.Зимин, С.Е.Кривицкий, А.М.Шумов, ВАНТ. 1 (2009) 64.

[6] О.Ф.Баранов, Открытые Информ. и Комп. Интегр. Ттехн. 64 (2014) 102.

RADIATIVE AND NON-RADIATIVE DE-EXCITATION OF SLOW HIGHLY CHARGED IONS TRANSMITTED THROUGH FREESTANDING SINGLE LAYER GRAPHENE

R.A. Wilhelm^{*1}, J. Schweska[†], E. Gruber[†], R. Heller^{*}, R. Kozubek[‡], M. Schleberger[‡],
S. Facsko^{*}, F. Aumayr[†]

^{*}*Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, 01328 Dresden, Germany,
e-mail: r.wilhelm@hzdr.de;*

[†]*TU Wien, Institute of Applied Physics, 1040 Vienna, Austria*

[‡]*University Duisburg-Essen, Faculty of Physics and CENIDE, 47057 Duisburg, Germany*

Slow highly charged ions interacting with a solid surface undergo an ultrafast charge exchange combined with a rapid electronic de-excitation within less than 10 fs [1, 2]. These processes involve capture of some 10 electrons, emission of at least some 10 additional electrons from the surface and radiative as well as non-radiative de-excitation of the ion. To investigate the branching ratio of radiative vs. non-radiative de-excitation we measured x-ray emission of highly charged Ar ions with two, one or no K-shell hole(s) when they are transmitted through a freestanding single layer of graphene. To discriminate x-ray emission from ions impacting on the sample holder or the graphene support grid structure we use a coincidence technique where ions are measured after transmission in a channeltron. Additionally the channeltron is mounted at the exit of an electrostatic analyzer, thus we have

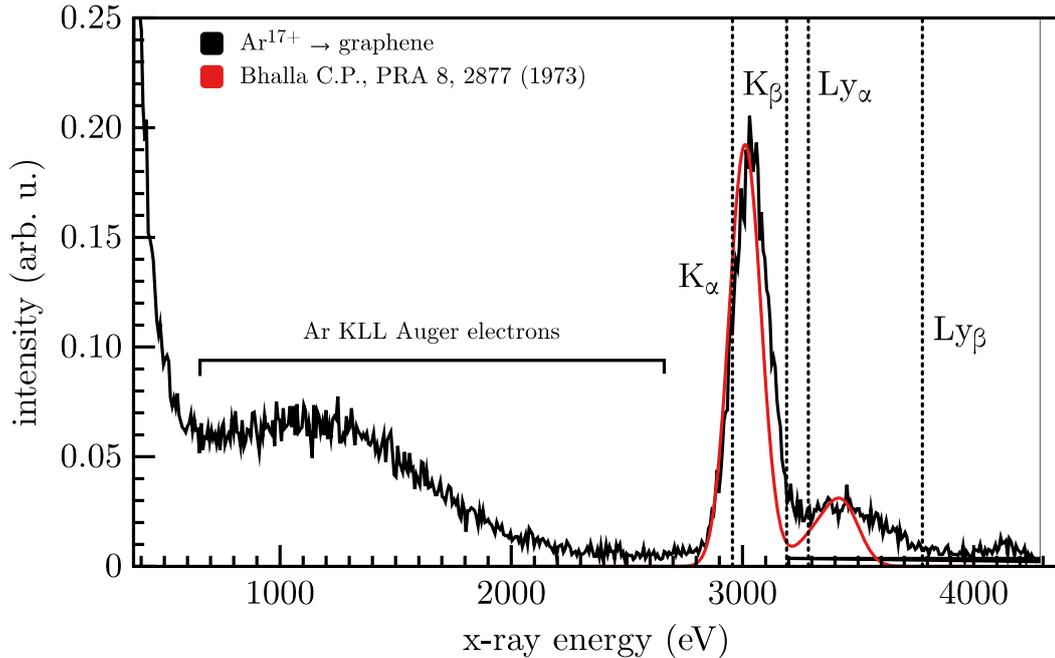


Fig. 1 Ar^{17+} x-ray emission due to the ion interaction with graphene. The data is compared to calculations by Bhalla [3]

also access to the transmitted ion's energy and charge state.

Fig. 1 and 2 show x-ray emission spectra from Ar^{17+} and Ar^{18+} , respectively, due to their interaction with graphene. Peaks between the K_α - and the Ly_β - lines are observed. The peak positions and their ratios can very well be reproduced by comparison to atomic structure code calculations by Bhalla and Mirakhmedov [3, 4] when their values and ratios are convoluted with a Gauss shaped detector function with a FWHM of 140 eV (energy resolution of the Bruker x-flash silicon drift detector).

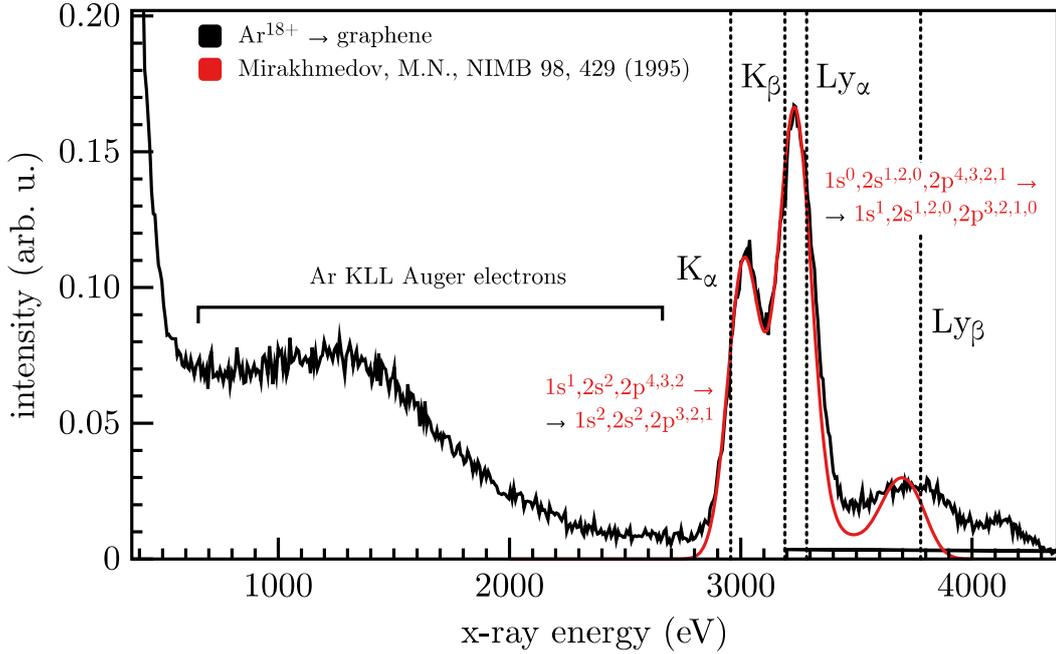


Fig. 2 Ar^{18+} spectrum as in Fig. 1. The data is compared to calculations by Mirakhmedov [4]

From this comparison we see that the radiative K-shell emission occurs while the outer shells are not fully filled yet. Additionally, since we use a windowless silicon drift detector we are also sensitive to emitted electrons. From the spectrum we can directly identify Ar KLL Auger electrons (after passing through a thin dead layer in the detector surface) and estimate the branching ratio between radiative and non-radiative de-excitation for our experimental situation.

As a result of these measurements we see that both de-excitation channels, i.e. radiative and non-radiative are important for ion neutralization even in single layer graphene. To link the neutralization pathway with a certain de-excitation channel we have to measure ion charge exchange, electron emission and x-ray emission in coincidence. To realize this we built an

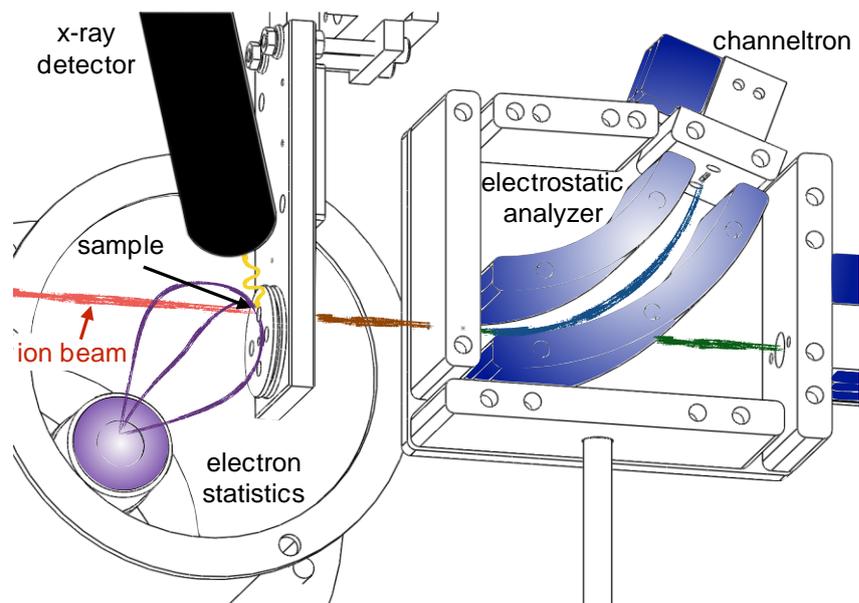


Fig. 3 Experimental setup with ion, electron and x-ray detection

experimental setup as depicted in Fig. 3 where our electrostatic analyzer and the Bruker x-flash detector discussed above are combined with a Vienna electron statistics detector [5]. The latter allows the determination of the electron emission yield with almost 100% efficiency, which includes low energy electrons not observable with the silicon drift detector. This is important since we assume a large fraction of low energy electrons from the data in Fig. 1 and 2. All events are recorded in a list-mode and coincidence can be reconstructed later.

- [1] E. Gruber, R.A. Wilhelm, R. Pétuya *et al.* *Nature Commun.* **7**, 13948 (2016)
- [2] R.A. Wilhelm, A.S. El-Said, F. Krok, R. Heller, E. Gruber, F. Aumayr, S. Facsko *Prog. Surf. Sci.* **90**, 377–395 (2015)
- [3] C.P. Bhalla *Phys. Rev. A* **8**, 2877 (1973)
- [4] M.N. Mirakhmedov *Nucl. Instrum. Meth. B* **98**, 429–435 (1995)
- [5] G. Lakits, F. Aumayr, and H. Winter, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3151 (1989)

**ОСОБЕННОСТИ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ ТОНКИХ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ**
**FEATURES OF SECONDARY ELECTRON EMISSION FROM THIN INSULATING
FILMS UNDER HELIUM ION BOMBARDMENT**

Ю.В.Петров, А.Э. Аникьева, О.Ф. Вывенко
Yu.V. Petrov, A.E. Anikyeva, O.F. Vyvenko

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

In this work we investigated secondary electron yield from thin insulating films under excitation with focused helium ion beam. The dependence of secondary electron yield on number of primary ions was obtained for silicon oxide and silicon nitride films on silicon. Effect of charge accumulated in film during ion bombardment on secondary electrons is discussed.

Методы сканирующей ионной микроскопии и сфокусированных ионных пучков широко используются для характеристики и модификации различных материалов. В основе метода сканирующей ионной микроскопии лежит регистрация вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком. В микроскопии регистрация вторичных электронов традиционно производится с использованием детектора Эверхарта-Торнли [1]. Исследование диэлектрических материалов методами сканирующей ионной микроскопии представляет определенную сложность, поскольку облучение исследуемого объекта заряженными частицами приводит к накоплению электрического заряда, который оказывает влияние как на вторичные электроны, так и на первичный ионный пучок. В последнее время развитию методов сканирующей ионной микроскопии уделяется все большее внимание. Это связано, в том числе, с появлением сканирующего ионного гелиевого микроскопа. Использование газового автоионного одноатомного источника позволяет достичь субнанометрового разрешения фокусировки ионного пучка, а небольшая масса ионов гелия снижает эффект необратимых изменений образца в процессе исследования [2]. В качестве основного метода компенсации заряда поверхности в данном микроскопе используется облучение образца расфокусированным электронным пучком. Существует большое количество методов исследования, использующих регистрацию вторичных электронов, в том числе в гелиевой ионной микроскопии, основные из которых описаны в работе [3]. Тем не менее, до настоящего времени накопление заряда в диэлектриках при облучении ионным пучком и влияние этого заряда на вторичные электроны рассматривалось только как артефакт, затрудняющий исследование. В данной работе предлагается

рассмотреть процесс накопления электрического заряда в тонких диэлектрических пленках при облучении сфокусированным ионным пучком, и оценить влияние этого заряда на выход вторичных электронов.

В нашей работе исследовались образцы пленок диоксида и нитрида кремния различных толщин на подложке кремния. Данные материалы были выбраны в силу широкого применения в электронике, а также, поскольку их электрофизические свойства хорошо изучены. Экспериментальные исследования проводились с использованием сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss Orion. Сигнал вторичных электронов регистрировался с помощью детектора Эверхарта-Торнли в процессе облучения сфокусированным ионным пучком. Для исключения влияния поля детектора на выход вторичных электронов образец помещался в центр заземленной полусферической сетки, используя схему, описанную в работе [4]. Энергия ионов гелия варьировалась от 15 до 35 кэВ. Диаметр сфокусированного ионного пучка оценивался величиной 2 нм по резкости края на изображении. Ток пучка составлял 0,32 пА, а время накопления сигнала для одного измерения - 0,5 мкс, что соответствует в среднем одному иону, попавшему на образец за время накопления сигнала. В дальнейшем сигнал усреднялся по серии последовательных измерений для уменьшения статистического разброса. Для измерения при малом числе ионов использовалось усреднение по независимым измерениям на разных участках образца на расстоянии 100 мкм друг от друга.

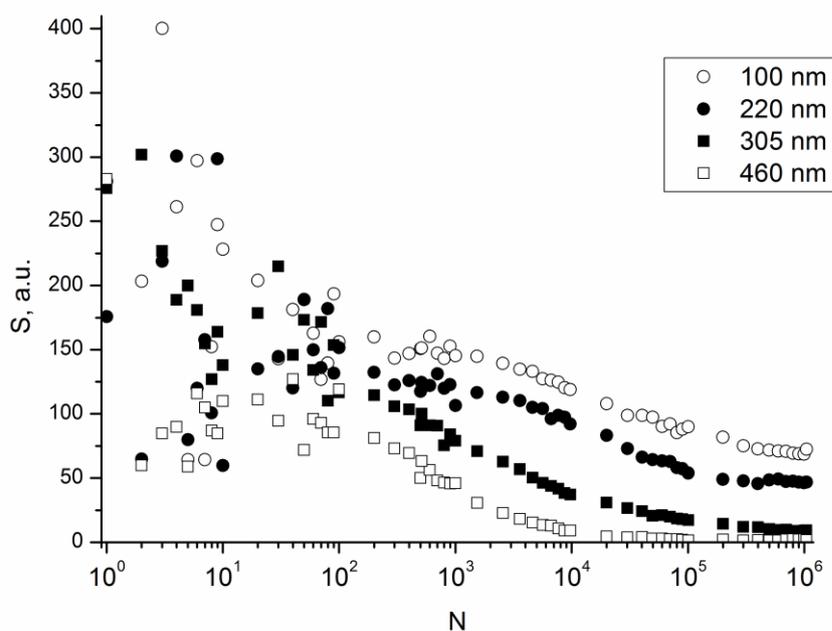


Рис.1. Зависимость сигнала вторичных электронов от числа ионов гелия, попавших на образец, для пленок диоксида кремния различных толщин на кремнии. Энергия ионов гелия - 30 кэВ.

Экспериментальные исследования показали, что в процессе облучения образцов ионами гелия сигнал вторичных электронов падает со временем, что очевидно обусловлено накоплением положительного заряда в диэлектрической пленке. Детальное исследование показало, что характер зависимости сигнала вторичных электронов от числа ионов попавших на образец при заданной энергии ионов определяется толщиной диэлектрической пленки (рис.1). Для пленок меньшей толщины выход вторичных электронов не спадает до нуля, а уменьшается до какого-то равновесного значения. Аналогичный эффект наблюдается при больших энергиях для фиксированной толщины пленки, как в нитриде, так и в оксиде кремния.

В качестве механизма накопления электрического заряда в диэлектрической пленке предлагается рассматривать захват носителей заряда (дырок) на локализованные состояния (ловушки). При этом диэлектрик рассматривается как широкозонный материал, в котором присутствуют локализованные уровни в запрещенной зоне (электронные и дырочные ловушки) и под действием ионного пучка генерируются неравновесные носители заряда. Возбуждаемые ионами электроны, обладающие энергией выше уровня вакуума, могут покинуть диэлектрик, эти электроны являются вторичными и регистрируются в эксперименте. В результате эмиссии вторичных электронов в приповерхностной области диэлектрика остаются нескомпенсированные дырки. В дальнейшем результате возникает диффузионно-дрейфовый поток дырок от точки генерации вблизи поверхности (поток электронов к точке на поверхности). В результате положительный заряд захваченных дырок накапливается на ловушках вблизи точки входа ионного пучка в образец. При этом возникает разность потенциалов между образцом и окружающими его полусферическим электродом, которая повышает потенциальный барьер для вторичных электронов и выход вторичных электронов уменьшается. Уменьшение тока вторичных электронов из образца приводит к уменьшению скорости накопления заряда, связанного с нескомпенсированными дырками. В пределе выход вторичных электронов устремится к нулю, и накопление положительного заряда будет происходить лишь за счет собственного заряда ионов. Плотность накопленного заряда ограничена сверху концентрацией ловушек, на которые могут быть захвачены дырки, следовательно, по мере увеличения полного захваченного заряда растет размер заряженной области. Необходимо также учитывать,

что в процессе воздействия ионов на образец происходит образование радиационных дефектов, которые, могут являться ловушками для носителей заряда.

В нашем эксперименте исследовались тонкие диэлектрические пленки на заземленной подложке, следовательно, необходимо учитывать влияние конечной толщины пленки и эффектов на границе с подложкой. Конечная толщина пленки приводит к ограничению максимального количества ловушек, которые могут захватить носитель заряда. При достижении неравновесными дырками границы пленки они уйдут в заземленную подложку и накопление заряда в диэлектрике прекратится. В случае, если толщина пленки меньше глубины проникновения ионов в материал, возможно возбуждение ионами электронов из подложки, которые будут затягиваться в диэлектрик под действием поля положительного заряда в диэлектрике. Эти два процесса приведут к возникновению токов сквозь пленку, уменьшающих положительный заряд в диэлектрике. При этом может установиться стационарный поток заряда сквозь диэлектрик, и выход вторичных электронов не упадет до нуля, что наблюдается в случае пленок малой толщины и больших энергий первичных ионов.

Таким образом, в работе экспериментально исследована динамика изменения выхода вторичных электронов из диэлектрических пленок в процессе облучения сфокусированным пучком ионов гелия. Полученные результаты могут быть объяснены с учетом возбуждения электронов из подложки ионами, прошедшими сквозь тонкую пленку диэлектрика.

Экспериментальные результаты получены с использованием междисциплинарного ресурсного центра «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-32-0050 мол_а.

1. T. E. Everhart, and R. F. M. Thornley. Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments* V 37, 1960, 246-248
2. J. Notte, R. Hill, S. McVey, L. Farkas, R. Percival and B. Ward. An Introduction to Helium Ion Microscopy *Microscopy and Microanalysis* 12, 2006, 126-127
3. Yu.V. Petrov, O.F. Vyvenko. Secondary Electron Generation in the Helium Ion Microscope: Basics and Imaging. Chapter in: *Helium Ion Microscopy*. 2016, Springer, 119-146
4. V.Yu. Mikhailovskii, Yu.V. Petrov, and O.F. Vyvenko. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 9(1), 2015, 196-202

EXCITATION OF THE ELECTRONIC SYSTEM OF SUBSURFACE LAYERS OF TiO₂ IRRADIATED WITH SWIFT HEAVY IONS

R. A. Rymzhanov^{1,*}, N.A. Medvedev^{2,3}, A.E. Volkov^{1,4,5,6,7}

- * (1) *FLNR, JINR, Dubna, Russia, rymzhanov@jinr.ru;*
- (2) *Department of Radiation and Chemical Physics, Institute of Physics, Prague, Czech Republic;*
- (3) *Laser Plasma Department, Institute of Plasma Physics, Prague, Czech Republic;*
- (4) *NRC 'Kurchatov Institute', Moscow, Russia;*
- (5) *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.*
- (6) *National University of Science and Technology MISIS, Leninskij pr. 4, 119991 Moscow, Russia*
- (7) *National Research Nuclear Institute MEPhI, Kashirskoe shosse, 31115409, Moscow, Russia*

A swift heavy ion (SHI, $E=1-10$ MeV/nucl) penetrating through a solid deposits the largest part of its energy into the electronic subsystem of the target. Further kinetics of lattice excitation in the nanometric vicinity of the ion trajectory (ion track) depends crucially on achieved parameters of the disturbed electronic system.

Exchanging energy and particles with an environment, a subsurface layer of the target can react unusually to strong perturbation induced by an SHI, forming inhomogeneity in the parameters of excited electronic system along the ion trajectory.

Rutile (TiO₂) is an important material which has high chemical stability and radiation resistance and has been subjected to various applications using SHI beams. The most notable studies involved patterning of the TiO₂ surface using ion beam lithography which requires understanding of the SHI-surface interaction processes.

The developed Monte Carlo model (MC TREKIS [1,2]) is applied to describe such surface effects on the excitation kinetics of the electron subsystem of a TiO₂ film of 20 nm thickness irradiated with swift heavy ions. Complex dielectric function (CDF) formalism [3,4] is used to take into account the collective response of target electrons and the lattice to excitations when determining the cross sections of ion and electron scatterings in a target.

The MC model relies on the asymptotic trajectory method of the event-by-event simulation of individual particle propagation. Application of this MC model allows us to describe: (a) ionization of a target by a projectile resulting in appearance of primary fast electrons (δ - electrons), (b) scattering of these δ - electrons on lattice atoms and target

electrons as well as the kinetics of all secondary generations of electrons arising during relaxation of the excited electron subsystem, and (c) Auger decay of deep shell holes, resulting also in the production of secondary electrons.

Results

Fig. 1 shows the dependence of the energy density of generated electrons in TiO_2 on the depth and on the distance from the Xe 167 MeV ion trajectory at 1 fs after the ion passage. Propagation of an excitation front is clearly demonstrated in this Figure. At these times the maximum of the excess energy of the electron subsystem is located at 1-3 Å from the ion trajectory and at ~15 nm in depth from the sample surface, which corresponds to the distance travelled by a Xe 167 MeV ion during 1 fs. (15,6 nm). The energy of electronic excitation at larger distances from the track axis dissipates fast due to spatial spreading of free electrons and their interaction with the electrons and lattice.

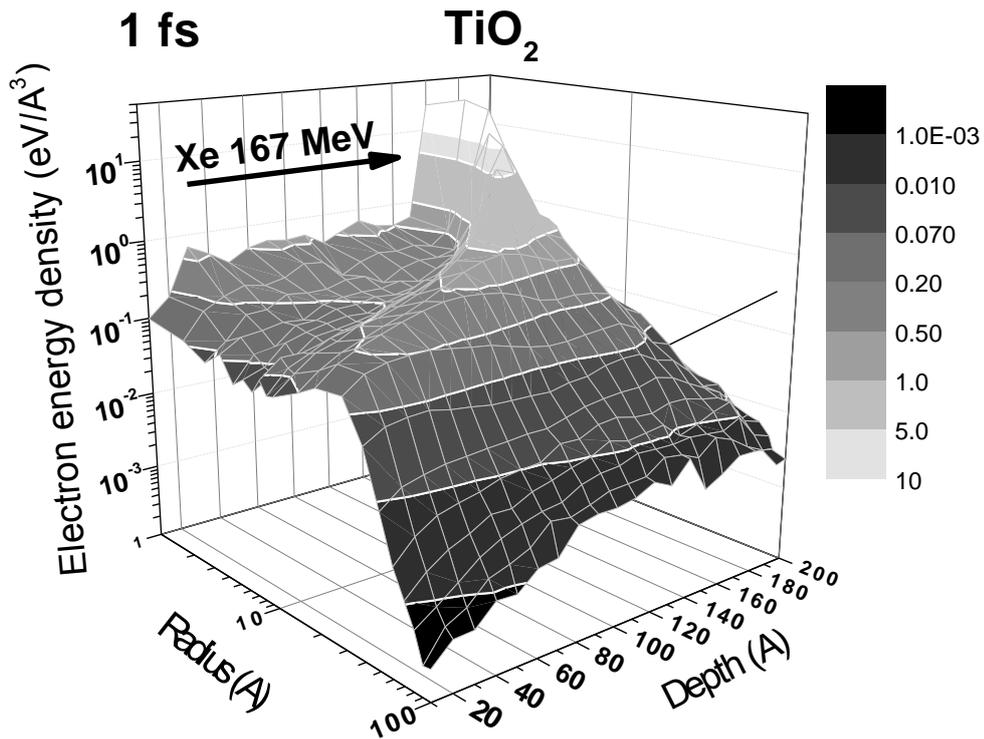


Figure 1. Energy density of delocalized electrons in track of Xe 167 MeV ion in TiO_2 at 1 fs after the projectile passage.

The distribution of the excess lattice energy density distribution on the distance from the ion trajectory and the depth is demonstrated in Figure 2. The excess energy accumulated in the lattice within the depth of 5-6 nm is lower by ~25% than that in the center of a layer due

to emission of electrons from the surface and lower energy transfer to the ionic subsystem in this near-surface region.

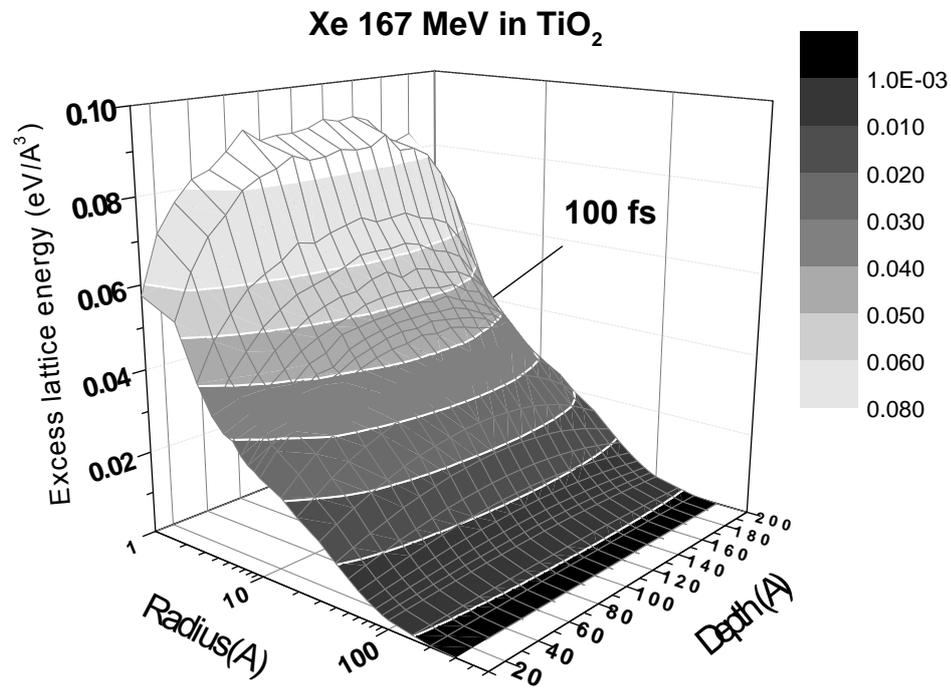


Figure 2. Lattice energy density in a track of Xe 167 MeV ion in TiO₂ at 100 fs.

Conclusions

We described the spatial and temporal dependencies of the kinetics of the electron ensemble energy and their density as well as the excess lattice energy distributions in a track of a swift heavy ion in titanium dioxide. The parameters of electron subsystem excitation dependence on the depth are determined. These distributions can serve initial conditions for further of electron-lattice energy exchange and structure transformations forming ion tracks, for instance, by means of the *ab initio* models, or molecular dynamics simulations.

- [1] N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, J. Phys. D. Appl. Phys. 48 (2015) 355303.
- [2] R.A. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 388 (2016) 41–52.
- [3] L. Van Hove, Phys. Rev. 95 (1954) 249–262.
- [4] R.H. Ritchie, A. Howie, Philos. Mag. 36 (1977) 463–481.

DEPTH PROFILING OF MAGNETIC TUNNELING JUNCTION USING ION TOF

O. Trushin, S. Simakin, S. Vasiliev

Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology of RAS, Universitetskaya 21, Yaroslavl, Russia, e-mail: otrushin@gmail.com

Magnetic Tunneling Junction (MTJ) is an important element of modern MRAM cell. It is believed that MRAM might be the next generation of computer memory because it combines both fast access rate and nonvolatility [1]. Therefore optimization of the technology for MTJ fabrication is of very important task. Achievement of high functional characteristics of MTJ requires intensive quality control at different stages of the technological route. In this work we discuss different aspects of quality control during this process with emphasis on the depth profiling of multilayer structure using Secondary-Ion Mass Spectrometry (SIMS).

Multilayer structure of the following composition (from bottom up to topmost layer): 5 Ta/30 CuN/5 Ta/3 NiFe/16 IrMn/2.0 CoFe/0.9 Ru/2.5 CoFeB/MgO /2.5 CoFeB/10 Ta/ 7 Ru has been deposited on Si wafer using magnetron sputtering at Singulus Timaris PVD cluster tool[2]. Here the numbers in front of chemical elements show thicknesses of corresponding layers given in nm. Bottom electrode contains relatively thick conductor bus (CuN) and exchange biased magnetic layer CoFeB together with artificial antiferromagnet structure for strong pinning of its magnetic state. It is separated from the upper electrode (containing free magnetic layer CoFeB) by ultra thin insulating layer of MgO with thickness less than 2 nm. Express diagnostics of as-deposited structure using CAPRES surface contact resistivity measurements [3] showed expected Tunneling Magnetic Resistivity on the level of 140 %.

Before starting the lithography process for MTJ fabrication it is very important to get complete information about quality of as-deposited multilayer film. For this purpose visual inspection of the cross section of the structure has been performed using Transmission Electron Microscopy. Typical result of such analysis is shown in Fig.1.

Bright narrow strip running along diagonal in center of the image corresponds to MgO insulating layer. Dark areas located from both sides of the tunneling barrier represent pinned magnetic layer (bottom electrode on the left side) and free magnetic layer (upper electrode on the right). Visual inspection of the image shows high quality of all interface layers. They are characterized by very low roughness that is required property to prevent “orange peel effect” which leads to degrading of TMR effect. TEM analysis also let us to estimate thicknesses of layers in multilayer structure with high accuracy.

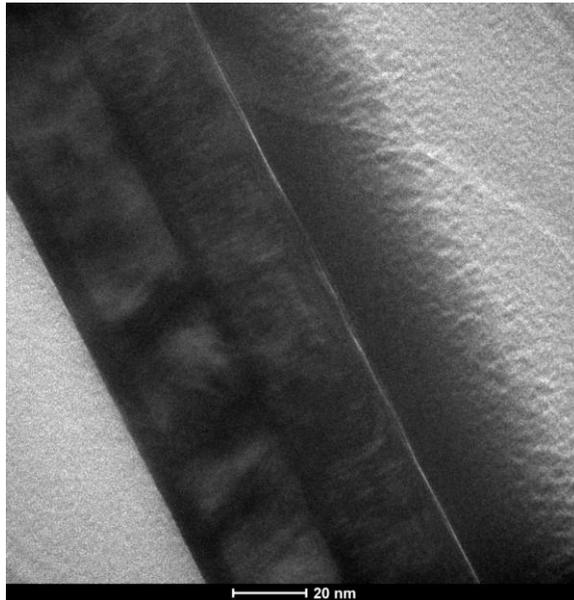
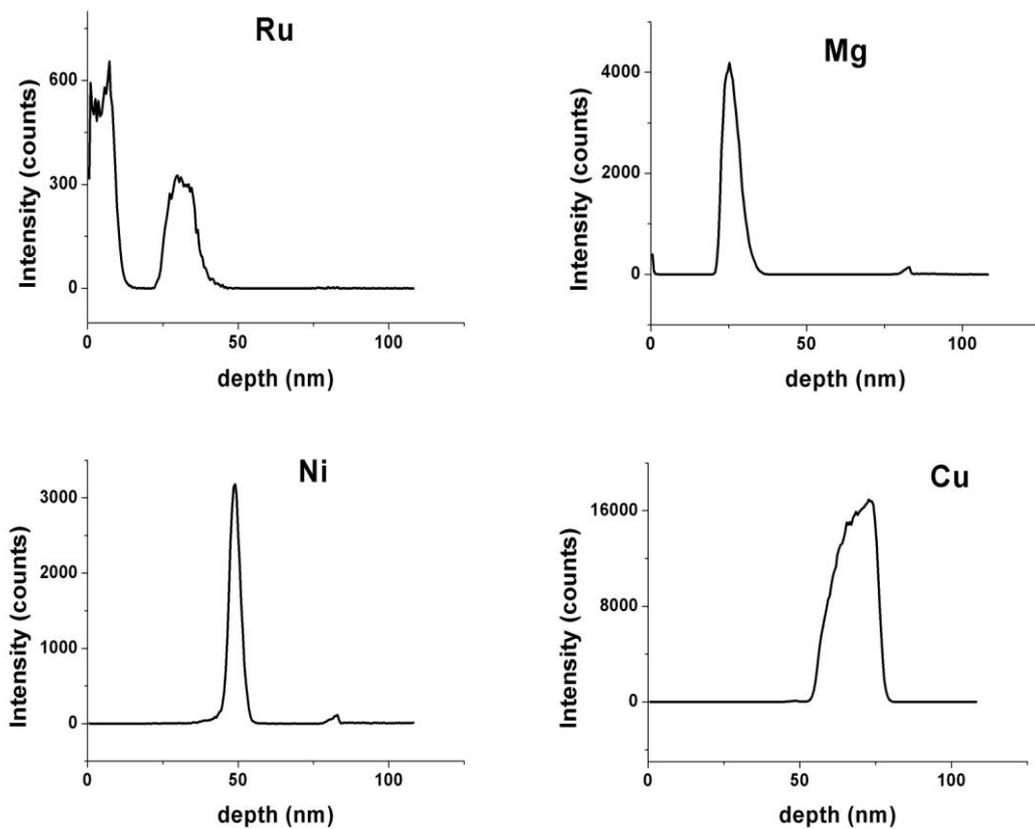


Figure 1 TEM bright field image of the cross section of the MTJ multilayer structure (Tecnaï G2 F20 U-TWIN).

Further analysis assumes control of chemical composition of different layers in the stack. It has been done here using depth profiling with cation SIMS (ION TOF). This analysis has been done in the regime of registering both positive and negative secondary ions while using Cs ions for sputtering target and Bi ions for probing. Typical results of such analysis for particular elements are shown in Fig.2.



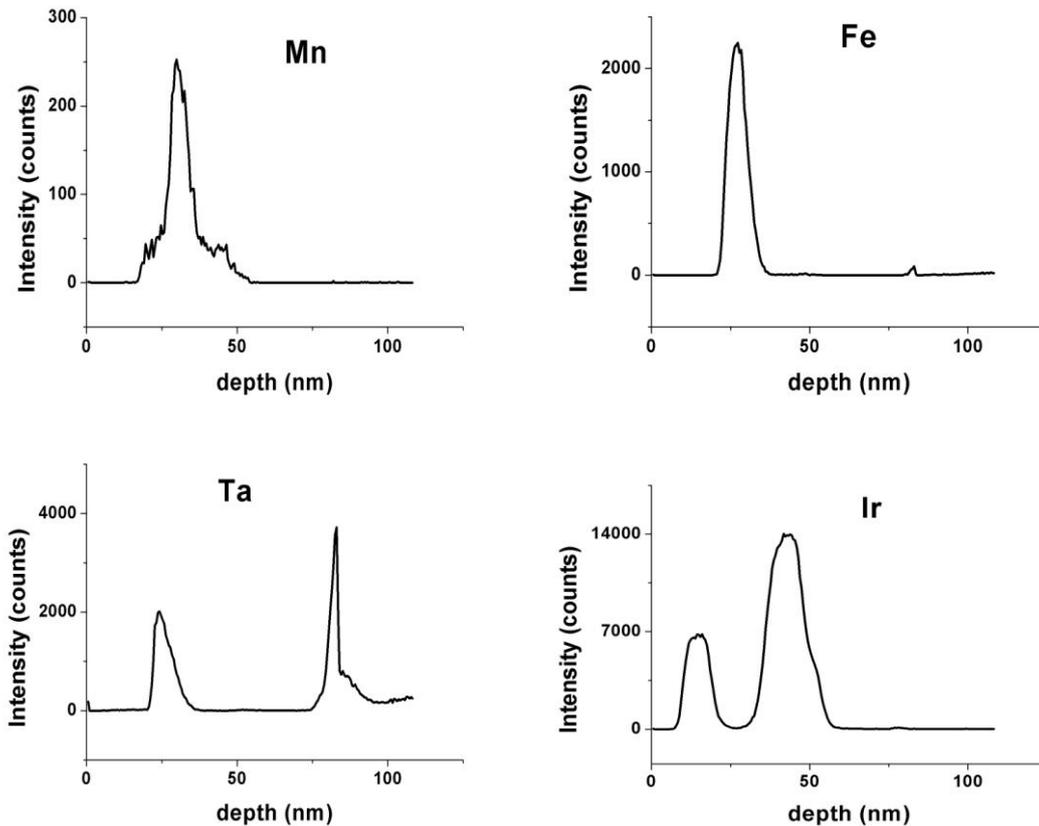


Figure 2 Results of depth profiling using cation SIMS (ION TOF) for particular elements.

Comparing these profiles with requested structure of MTJ stack listed above one can see overall good qualitative agreement. Although thicknesses of layers are not well reproduced because of limited accuracy of SIMS depth profiling but order of different layers corresponds to initial guess. There are two substantial discrepancies observed for Ta and Ir distributions in the structure. It might be attributed to artefacts of SIMS analysis when using negative ions. Combination of data obtained for negative and positive ions allows extracting such errors and improving accuracy of the analysis. Thus we conclude that depth profiling using SIMS might be useful tool in optimization of MRAM technology.

The work has been done on the equipment of the Center for Collective Use of Scientific instruments “Micro and Nanodiagnostics”[4].

1. H. Yoda, MRAM Fundamentals and Devices, Handbook of Spintronics: Springer Reference, 2016.
2. http://www.singulus.com/uploads/tx_pspublications/Timaris_230616.pdf
3. D. Worledge and D.L. Trouilloud, Magnetoresistance measurements of unpatterned magnetic tunnel junction wafers by Current In-Plane Tunneling, APL, 83 (2003) 84.
4. <http://nano.yar.ru/en/>

SECONDARY EMISSION OF NEUTRAL AND CHARGED PARTICLES FROM INTERMETALIC SINGLE-CRYSTAL

K. A. Tolpin, K. F. Minnebaev, V. E. Yurasova

Moscow State University, Moscow 119991, Russia, E-mail: ktolpin@mail.ru

Sputtering, secondary ion and secondary electron emission were studied experimentally for intermetallic Ni₄Mo compound with high corrosion resistance and great hardness that is used as a material for constructing components of rockets and nuclear reactors [1]. The process of sputtering was studied also by molecular dynamics calculations. Regularities of emission from (111) Ni₄Mo face irradiated by 10 keV Ar⁺ ions at normal incidence ($\alpha = 0^\circ$) was investigated.

Modelling

Simulation of sputtering was performed for (111) face of disordered and ordered Ni₄Mo single-crystal. The crystalline structure of ordered crystal is illustrated in Fig. 1.

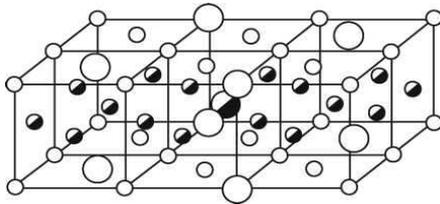


Fig.1. The structure of single-crystal Ni₄Mo with a tetragonal lattice ($a = 5.720 \text{ \AA}$, $c = 3.564 \text{ \AA}$). Large and small circles correspond to Mo and Ni atoms, respectively. Half-open circles are the atoms arranged within the lattice.

We used MD model of mobile single-crystalline block of atoms [2,3]. The equations of motion were integrated by Euler predictor-corrector scheme [4]. Inelastic losses were calculated by Firsov's formula [5]. Crystal lattice parameters and atomic binding energies were chosen from the experimental data [6,7]. Simulation of sputtering was carried out for natural state of (111) Ni₄Mo face – with segregation (when the three topmost layers had, according to [8], 82%, 24% and 50% of Mo, respectively) and also, for comparison, without segregation (hypothetic case). The results of calculations for disordered Ni₄Mo single-crystal are shown in the figures below.

Distribution of sputtered particles on the polar angle θ of output is presented in Fig.2.

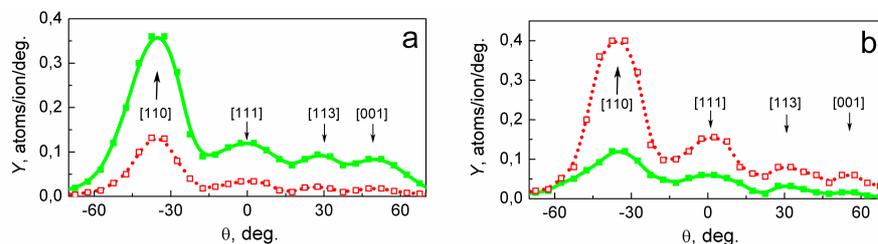


Fig.2. Angular dependence of Ni (green line) and Mo (red line) sputtering from Ni₄Mo (111) face on polar angle θ of exit in $(\bar{1}\bar{1}2)$ plan for surface without (a) and with (b) segregation of three upper layers.

We note, that the common coefficient of sputtering for Ni₄Mo (111) face $Y = 6.7$ atoms/ion for the studied case (Fig.2a,b). Segregation does not change the main shapes of $Y(\theta)$ curves, but leads to noticeable growth of Mo sputtering with respect to Ni (Fig.2a,b). The obtained maxima of sputtering are explained by the correlated collisions in the upper layers of Ni₄Mo crystal.

The preferential sputtering of single-crystals arises in the directions of close-packed chains by direct and assisting focusing [1,3]. According to our calculations for sputtering Ni₄Mo (111) face the direct focusing occurs in <011> and <111> chains and the assisting focusing – in <113> and <001> chains, for both Ni and Mo atoms.

Distribution of sputtered particles on the azimuth angle θ of output is presented in Fig.3a,b.

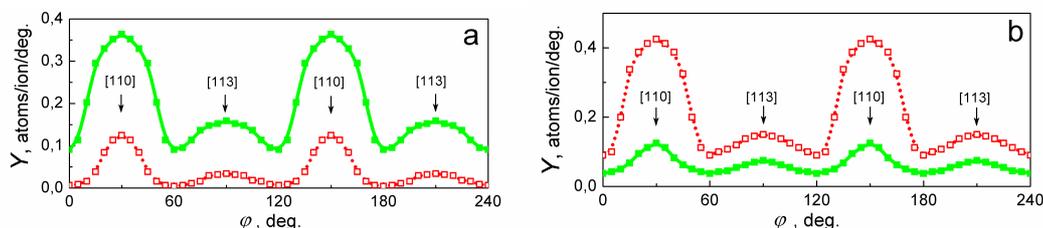


Fig.3. Distribution of sputtering coefficient for Ni (green line) and Mo (red line) atoms versus the azimuthal angle φ of exit from the Ni₄Mo (111) face without (a) and with (b) segregation of three upper layers. Polar angle of observation $\theta = 35^\circ$.

The received maxima of $Y(\varphi)$ in Fig.3 corresponds to <011> and to <113> directions of sputtering and are explained as well as the results in Fig.2 for $Y(\theta)$.

We have analysed the trajectories of atoms moving in the Ni₄Mo single-crystal and calculated the dependencies of sputtering coefficient Y on the source depth position (Fig.4a,b).

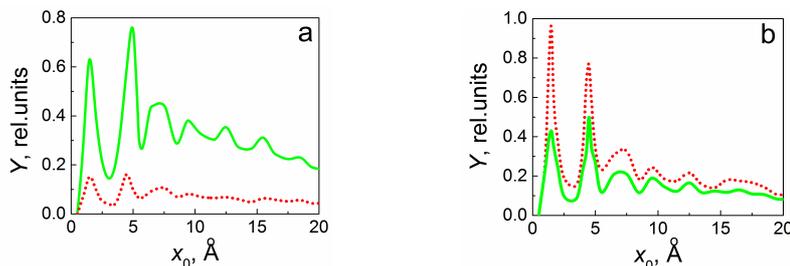


Fig.4. Dependence of sputtering coefficient Y on a source depth x_0 under ion irradiation of the Ni₄Mo (111) face without (a) and with (b) segregation of three upper layers; green curves are for the output of Ni atoms, and red curves are for Mo atoms.

It is seen that a source depth x_0 for most of Ni and Mo atoms sputtering are situated on the fourth and deeper layers when the conditions of focusing collisions well work. For a case with segregation the source is located closer to a surface, than without segregation.

Numbers of generations L that lead to sputtering have been calculated. Atom of the first generation ($L = 1$) is the atom sputtered by an ion; this is a recoil atom. $L = 2$ – for the atom sputtered by a recoil atom, $L = 3$ – for the atom sputtered by a secondary recoil atom, etc.

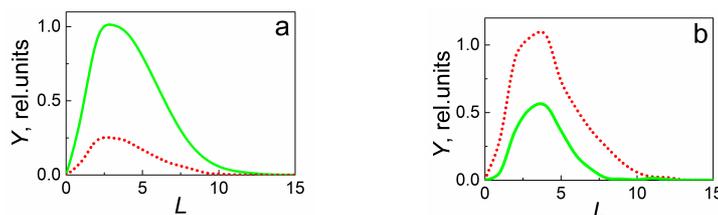


Fig.5. Coefficient of sputtering for Ni₄Mo (111) face versus the numbers of generations L for a surface without (a) and with (b) segregation of three upper layers; green curves are for the sputtered Ni atoms, and red curves are for Mo atoms.

From the Fig.5a follows that the most of Ni and Mo atoms sputtered from a surface without segregation are the third generation. For the surface with segregation the maxima of both components correspond to $L = 4$ (Fig.5b), i.e. they are sputtered by the tertiary recoils.

Spatial distribution and the energy E_1 of Ni and Mo sputtered atoms is shown in Fig.6a,b.

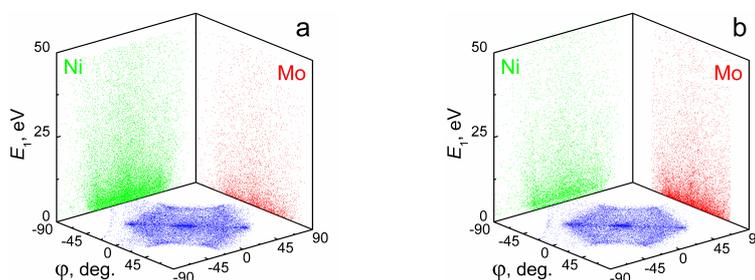


Fig.6. Spot patterns for sputtering of Ni+Mo (the horizontal plane) and the energy of sputtered Ni and Mo atoms (the vertical planes) for the Ni_4Mo (111) face without (a) and with (b) segregation of three upper layers.

Sputtering of an initial surface is slightly higher than for a changed one owing to preferential sputtering of Ni (a light component). For the surface with segregation the spot patterns become more distinct (Fig.6b) due to additional focusing of the sputtered particles leaving through the top layer of Mo atoms. For the initial surface the fast-moving Ni atoms dominate; for the changed surface composition the exit of slow Mo atoms increased. A distinction in the speed of Ni and Mo atoms is more considerable for the surface without change of top layers composition. It was found that the ordering of Ni_4Mo single-crystal causes a shift of maxima of Ni sputtering with respect to Mo, as was observed experimentally in [9] for sputtering of (001) Ni_4Mo face.

Experiment

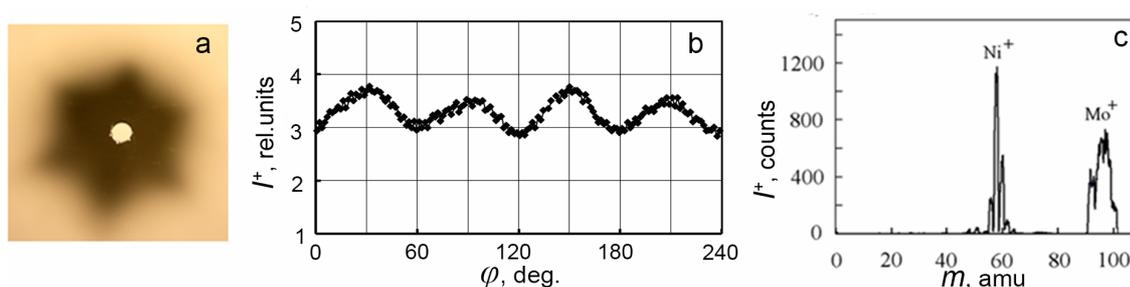


Fig.7. Spot pattern on a glass collector of sputtering the (111) Ni_4Mo face (a). Dependence of coefficient I^+ of secondary ion emission on azimuthal angle φ of exit for Ni^+ ions from Ni_4Mo (111) face at the polar angle of observation $\theta = 35^\circ$ (b). Mass spectrum for ion-irradiated the (111) face of Ni_4Mo (c).

The experimental results in Fig.7 correlate with those obtained by calculations. Indeed, the spot pattern in Fig.7a is like the calculated pattern in Fig.6b and the azimuthal distribution in Fig.7b for Ni^+ ions emitted from the (111) Ni_4Mo face is the same as those obtained by MD simulations for Ni sputtering (Fig.3b). The top layer is enriched with a heavy component – with Mo (Fig.6c), as was shown also in our simulations (Fig. 2b and 3b).

Secondary electron emission from the Ni₄Mo (111) face versus the angle α of the primary electrons in $(\bar{1}\bar{1}2)$ plan for initial and ion-irradiated surface was studied. The results are shown in Fig.8a,b together with the surface relief after sputtering.

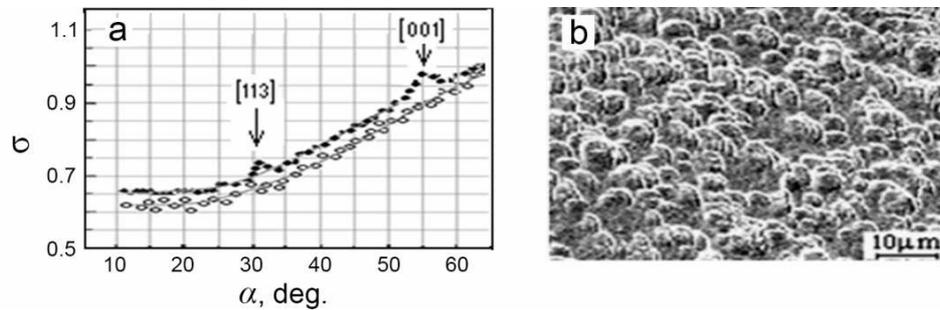


Fig.8. Dependence of the secondary electron emission coefficient σ on the angle α of incidence the primary electrons in $(\bar{1}\bar{1}2)$ plain for initial (upper curve) and ion-irradiated (lower curve) Ni₄Mo (111) face (a). Surface structure after ion irradiation by Ar⁺, $E_0 = 10$ keV, ($\alpha = 0^\circ$), dose = 10^{19} ion/cm²; the height of hills ~ 30 nm (b).

The maxima of emission in [113] and [001] directions appear (Fig.8a) due to scattering of primary and secondary electrons on the atoms located in open channels [3,10,11] in these directions. The emission is less for the disturbed surface than for the initial one because of absorption of secondary and scattered electrons on the lateral faces of hills (Fig.8b) on the ion-irradiated surface. The shape of $\sigma(\alpha)$ curve changes for the ion-irradiated surface with developed surface roughness: the additional small maxima at $\sigma(\alpha)$ curve arise when the primary electrons fall onto the lateral faces of hills at the angles, which coincide with the angles of open channels.

The obtained regularities should be taken into account when exploring the mechanisms of sputtering, secondary ion and secondary electron emission, and designing devices where these emission processes are used.

This work supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant №15-02-07819-A).

- [1] M.Nastasi, J.W.Mayer, and J.K.Hirvonen, Ion-Solid Interactions. Fundamentals and Applications, Cambridge Univ., Cambridge, 1996, 540 pp.
- [2] A.S. Mosunov, L.B. Shelyakin, V.E.Yurasova, D.Čirič, B.Perovič, I.Tersič, Rad. Eff. 52 (1980) 85.
- [3] V.E.Yurasova, Ion-Surface Interaction, M: PrimaV, 1999, 640 pp.
- [4] A.A.Promokhov, V.A.Eltekov, V.E.Yurasova, A.S. Mosunov, NIMB, 115 (1996) 544.
- [5] O.B.Firsov, JETP, 36 (1957) 696-699.
- [6] W.A.Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond, Freeman, San Francisco, 1980, 586 pp.
- [7] K.A.Tolpin, V.I.Bachurin, V.E.Yurasova, NIMB, 273 (2012) 76.
- [8] G.N.Derry, R.Wan, F.Strauch, C.English, J. Vacuum Sci. Tech., A29 (2011) 011015.
- [9] E.Yu.Zykova, V.E.Yurasova, S.S.Elovikov, Nucl. Instr.Meth. B267 (2009) 2735.
- [10] M.Pivi, F.King, R.Kirby, T.Ranbenheimer, G.Stupakov, F.Le Pimpec, J. Appl. Phys., 104 (2008) 104904.
- [11] K.Minnebaev, A.Khaidarov, I.Ivanenko, D.Minnebaev, V.Yurasova, Abstracts of ICACS 27, Lanzhou, China, 24-29 July 2016. p. 21, 22.

INFLUENCE OF NANOSTRUCTURING ON WORK FUNCTION AND ION-INDUCED ELECTRON EMISSION OF METAL

R.Mulyukov^{*#}

**Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia, e-mail: radik@imsp.ru;*

#Institute of Physics and Technology of the Bashkir State University, Ufa, Russia

Properties of nanostructured (NS) materials differ from properties of usual coarse-grained materials. The NS metals and alloys with an average grain size of about 100 nm prepared by deformation nanostructuring by means of high pressure torsion were objects of investigations in the given work [1]. Deformation nanostructuring of metals provided a formation of homogeneous granular structure with a mean grain size 100 nm and non-equilibrium grain boundaries (Fig.1). A diffusive contrast of grain boundaries, and bended extinction contours within grains observed on diffraction patterns testify the presence of long range fields of internal stresses attributed to grain boundaries. Higher values of microhardness as compared to ones calculated by the known Hall-Petch relationship also testify the presence of long range stress fields [2].



Fig.1. TEM image of iron with NS structure formed due to deformation nanostructuring

Investigation by field ion and electron microscopy, field electron spectroscopy have been shown that energy distributions of field emitted electrons from NS tungsten differ from those of coarse-grained metal (Fig.2). In the case of emission from the surface areas, a grain boundary in an additional peak in the low energy region or in an inflection in the high energy region is observed, respectively [3].

The electron work function was determined by the electron beam retarding Anderson technique. Measurements revealed that nanostructuring results in a decrease in the electron work function of a metal. For example for tungsten with a grain size of about 100 nm, this decrease is equal to 0.8 V [3].

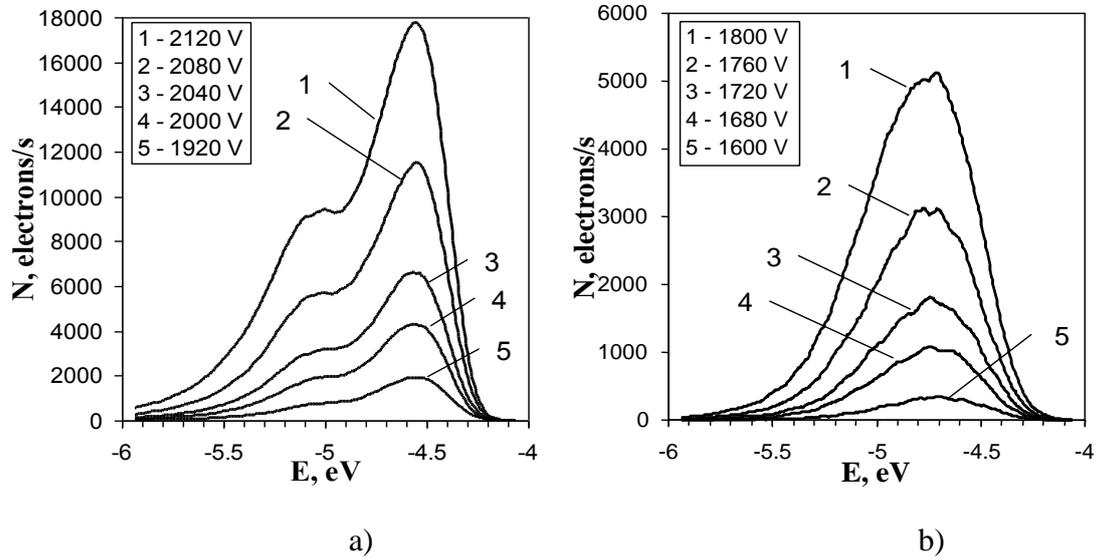


Fig.2. Total energy distributions of field-emitted electrons from NS tungsten at different anode voltages (given inset) obtained for different areas of the surface of the tip, containing the grain boundary (a) and away from the grain boundary (b)

The effect of metal nanostructure on the formation of multipeak surface has been investigated. (Metals with multipeak surface can be used as a field electron emitter). The multipeak surface on the metal has been formed by ion-beam sputtering. It is shown that uniformly distributed plurality of needles by the surface are formed on the nanostructured metal, size of needles at the vertex is less than 1 μm . This relief is beneficial for field electron emission. On the surface of the coarse metal are also formed a lot of needles, however, their distribution over the surface is uneven, there is a large scatter of needles by the elevation, size of needles at the vertex is up to 10 μm . Current-voltage characteristics of field electron emission of nanostructured and coarse-grained samples with a multipeak surface has been measured. The current of field electron emission from the nanostructured sample with multipeak surface at the applied potential of 1.5 kV was equal to 110 mA. Metal field multipeak cathode with the nanostructure was designed and manufactured. An cathodoluminescent lamp has been made. It is demonstrated the fundamental possibility of improving the efficiency in the using of such multipeak nanostructured cathode.

The cold cathodes, operating on the principle of ion-induced electron emission are the main elements of gas-discharge devices. It is investigated the influence of nanostructuring of cathode material of the gas discharge device on its current-voltage characteristics. Pure nickel

and aluminum alloy Al-6%Mg were used as metals for investigation. The choice of these materials is due to widely application them as cathode materials: Al-6%Mg - in ion sources, nickel - in neon lamps. The measurements of J-V characteristics of glow discharge in gas-discharge lamp show that the current of gas discharge from nanostructured materials at the same voltage is higher than current one for coarse-grained materials. The excess of the current of gas discharge for nanostructured Al-6%Mg and nanostructured nickel relative to coarse-grained ones is about 30%. The current gas discharge enhancement of nanocrystalline metal based on the ion-induced electron emission theory was explained. The analysis showed that decrease of work function leads to increase of ion-induced electron emission coefficients. Thus, the reduction of work function of nanostructured material as well as the increase of the current of gas discharge from nanostructured material is caused by the small average grain size and the increased relative grain boundary length on the surface of nanostructured material in comparison with that of coarse-grained material. Deformation nanostructuring may become a new method of increasing the emission efficiency of cold cathode materials.

1. A.A.Nazarov, R.R.Mulyukov, Handbook of NanoScience, Engineering and Technology, CRC Press Boca Raton, (2002) 22-1-22-41.
2. R.R.Mulyukov, A.A.Nazarov, R.M.Imayev, Materials Science Forum, 584-586 (2008) 29.
3. R.R.Mulyukov, JVST B. 24 (2006) 1061.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО РАССТОЯНИЯ ИОНИЗАЦИИ И ЗОНЫ
ИОНИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЕВОГО
ИСПАРЕНИЯ МОЛИБДЕНА.**

**DETERMINATION OF THE CRITICAL IONIZATION DISTANCE AND
IONIZATION ZONE IN THE PROCESS OF HIGH TEMPERATURE FIELD
EVAPORATION OF MOLYBDENUM.**

О.Л. Голубев, Н.М. Блашенко

O.L. Golubev, N.M. Blashenkov

Лаборатория физики элементарных структур на поверхности

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

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

O.Golubev@mail.ioffe.ru

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

Явление полевого испарения состоит в испарении поверхностных атомов в виде положительных ионов под воздействием только сильного электрического поля напряженностью F порядка нескольких десятков вольт на нанометр (обычно $F \sim 10\text{-}60$ V/nm), известно это явление довольно давно [1]. Для создания сильного испаряющего электрического поля обычно используются эмиттеры-катоды из проводящего материала в виде острий с радиусом закругления в конце острия $r \sim 50\text{-}150$ nm, к аноду же прикладывается высокое стационарное напряжение $U \sim 10\text{-}15$ kV. Впервые вопрос об определении такого расстояния от поверхности эмиттера, на котором происходит образование иона из нейтрального атома, был поставлен при изучении процесса полевой ионизации газов, т.е. образование ионов под действием только сильного электрического поля. В присутствии сильного F при приближении атома к поверхности его энергия возрастает и для ионизации необходимо, чтобы уровень электрона в атоме располагался выше уровня Ферми в металле. При приближении к поверхности прозрачность барьера для электрона повышается и наконец, при достижении некоего критического расстояния x_{cr} энергия уровня электрона становится равной энергии Ферми в этом случае возможен туннельный переход электрона в металл и образование

иона. Обычно значения величин x_{cr} для большинства газов лежат в пределах 0,46 – 0,60 nm, а величина зоны, в которой может происходить ионизация очень мала, как правило $\Delta \sim 0,015 - 0,030$ nm вследствие того, что ближе x_{cr} атом ионизоваться не может поскольку энергетический уровень электрона в атоме становится ниже уровня Ферми в металле и переход электрона в металл невозможен, а удаление атома от поверхности приводит к быстрому падению прозрачности потенциального барьера и падению вероятности ионизации [2].

Иная ситуация возникает в случае полевого испарения, когда ионы образуются за счет испарения атомов самого остррия-эмиттера. В случае полевого испарения при криогенных T ионы бывают многозарядными и испаряющие поля достигают величин $F_{ev} \sim 50 - 60$ V/nm и в этом случае значения x_{cr} могут оказаться меньше радиуса атома. Авторы практически единственной корректной работы [3] пытались экспериментально определить величину x_{cr} по скорости полевого испарения W и эта величина при небольшой скорости испарения 10^{-2} моноатомного слоя в секунду в поле $F_{ev} = 57$ V/nm оказалась весьма малой $x_{cr} \sim 0,13$ nm т.е. меньше условного радиуса атома вольфрама $r = 0,143$ nm. Вследствие этого принято было считать, что величина x_{cr} не имеет в случае полевого испарения реального смысла и испарение атома в виде иона происходит непосредственно с поверхности эмиттера. Однако если использовать полевое испарение при достаточно высоких T эмиттера, то ситуация становится принципиально иной. Особенности полевого испарения при высоких T являются резкое понижение заряда испаряемого иона с ростом T вследствие снижения величин F_{ev} , а также появление заметной величины энергии активации процесса испарения Q_n вместо нулевых практически ее значений в случае испарения при криогенных T [4-6]. Если величины Q_n уже не равны нулю, то и значения x_{cr} (будем называть эту величину критическим расстоянием, просто следуя традиции) также могут быть с нашей точки зрения более значительными. Следовательно, главной задачей данной работы является определение расстояния от поверхности эмиттера, на котором происходит превращение атома в ион в процессе полевого испарения Mo при высоких T . Эксперименты проводились с эмиттерами из Mo , а также и W с использованием полевого магнитного масс-спектрометра, который обладал разрешением по массе $\delta m/m \sim 1/200$. Вакуум в приборе был не слишком высоким $p \sim 10^{-8}$ тор, однако это не имело принципиального значения в случае проведения экспериментов при высоких $T \sim 2000$ K.

Каким же способом можно определить величину x_{cr} ? Прежде всего необходимо определить энергии образующихся в поле ионов. Ионы в ионном источнике вначале ускоряются до потенциала ускоряющего электрода $U_a = 10-15$ kV, а затем замедляются до потенциала на коллекторе U_c . Если максимальная энергия иона в точности равна разности потенциалов между эмиттером и ускоряющим электродом, то $U_c = 0$, величина $x_{кр}$ отсутствует и ионы образуются непосредственно на поверхности эмиттера, если же ионы рождаются на каком-то расстоянии от поверхности эмиттера, то энергии ионов будут меньше разности потенциалов на величину U_c и чем дальше от поверхности рождается ион, тем больше будет величина U_c . После определения

величины U_c необходимо определить величину F_{ev} , при которой испаряется данный ион и затем поделить эти величины.

В случае испарения при криогенных T наблюдаются ионы высоких зарядов, то при высоких T ситуация становится иной. Сам по себе рост T приводит только к экспоненциальному росту i и не может влиять на заряд иона, изменения величин i ионов разных зарядов объясняются тем, что при одновременном воздействии высоких T и F происходит сложное изменение формы острейного эмиттера и вследствие этого сложным образом меняется и величина F_{ev} даже при неизменном U_a , которая и определяет заряд иона [4]. Если в случае испарения при комнатной T на спектрах наблюдались в основном ионы Mo^{+3} , то рост T эмиттера приводил к заметному появлению ионов Mo^{+2} и Mo^{+} , при $T \geq 1400$ К основной пик обусловлен ионами Mo^{+} . При $T \sim 1400$ К кривые зависимости тока от T пересекаются, что дает возможность определить величину F_{ev} . Предполагаем, что и в данном случае зависимость скорости полевого испарения от T характеризуется обычным законом Аррениуса, только величина энергии активации испарения зависит от приложенного поля. Согласно [2] полагаем, что величина ионного тока полевого испарения определяется выражением

$$i = v_0 \exp(-Q_n/kT) \quad (1)$$

где v_0 - предэкспоненциальный множитель, а Q_n - энергия активации испарения n -кратно заряженного иона. Выражение для Q_n удобно представить в следующем виде:

$$Q_n = \lambda_0 + \sum_n I_n - n\phi - 1,2n\sqrt{n}F + 3,45 \cdot 10^{-7} \alpha F^2 \quad (2)$$

где λ_0 - теплота испарения материала эмиттера, I_n - потенциал ионизации n -кратно заряженного иона, ϕ - работа выхода эмиттера и α - поляризуемость иона. При такой записи выражения величина Q_n получается непосредственно в eV, если F_{ev} определяется в V/nm, а α - в nm³. Если токи одно и двухзарядных ионов в точке пересечения равны, то равны и величины Q_n , т.е. $Q_1 = Q_2$ и пренебрегая членом с поляризацией:

$$F_{ev} = [(I_2 - \phi)/2,19]^2 \quad (3)$$

Подставляя соответствующие для молибдена величины I_2 и ϕ мы и получим величину $F_{ev} = 29,6$ V/nm, что заметно меньше величины $F_{ev} = 46$ V/nm для случая испарения при криогенных T .

Как показывают зависимости изменения логарифмов тока ионов Mo^{+} и Mo^{+2} от потенциала на коллекторе U_c если ионы рождаются на поверхности эмиттера токи эти должны наблюдаться при $U_c = 0$, однако было обнаружено, что величины U_c совсем не равны нулю и ток Mo^{+} наблюдается в интервале U_c от 26 до 34 V, а для ионов Mo^{+2} наблюдается более узкий интервал $U_c = 28 - 34$ V. Таким образом, образование ионов происходит явно не на поверхности эмиттера, а где-то вблизи нее.

Однако определить величины x_{cr} , а также и Δ на основании полученных данных не представляется возможным, поскольку величина U_c может быть обусловлена и различными приборными эффектами, провисающими полями, контактными

разностями потенциалов и др. Для устранения подобных возможных эффектов и определения истинных величин U_c был проведен в этом же масс-спектрометре эксперимент по поверхностной ионизации атомов цезия. На такой же, но вольфрамовый эмиттер была осуществлена адсорбция атомов Cs. Хорошо известно, что атом Cs, адсорбированный на W, изначально является ионом [7], поскольку его потенциал ионизации $I_1 = 3,9$ eV заметно меньше работы выхода W, у которого $\phi = 4,5$ eV [8]. Поэтому если удалить ион Cs с поверхности W легким прогревом и зарегистрировать его на коллекторе никакого дефицита энергии у такого иона не может быть и должно быть $U_c = 0$. Однако проведенный таким образом эксперимент показал, что величина потенциала на коллекторе, соответствующего прохождению всего ионного тока Cs составляет $U_c = 11$ V. Таким образом, реальные величины U_c для ионов Mo^+ и Mo^{+2} составляют $U_c^1 = 15 - 23$ V и $U_c^2 = 17 - 23$ V соответственно. Определение истинных величин U_c дает возможность определить и величины x_{cr} и Δ . Значения эти составляют для образования одно и двухзарядных ионов $x_{cr}^1 = 0,51$ nm и $x_{cr}^2 = 0,57$ nm, а соответствующие величины ширины зон ионизации - $\Delta_1 = 0,27$ nm и $\Delta_2 = 0,20$ nm. Данные величины говорят о том, что во-первых атомы не испаряются непосредственно с поверхности эмиттера в виде ионов, а образуются вблизи поверхности на расстоянии примерно двух атомных диаметров (диаметр атома Mo – 0,278 nm) в очень узкой зоне шириной $\Delta \sim 0,20 - 0,27$ nm. Во-вторых, тот факт, что $x_{cr}^1 < x_{cr}^2$, а также и $\Delta_2 < \Delta_1$ скорее подтверждает ранее высказанную точку зрения на процесс образования многозарядных ионов при полевом испарении – вначале образуются однозарядный ион, который впоследствии последовательно ионизируется с повышением заряда [9]. Таким образом, превращение нейтрального атома в ион в процессе высокотемпературного полевого испарения Mo происходит на расстояниях примерно два-три атомных диаметра от поверхности эмиттера.

Литература

1. Э.В. Мюллер, Т. Цонь // Автоионная микроскопия. М. Металлургия. 1972. 360 с.
2. Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг, // Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация, полевое испарение. М. Наука. 1980. 217 с.
3. Т.Т. Tsong, // Journ. Chem. Phys. 1971. V.54. P. 4205-4211.
4. О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев, // Письма в ЖТФ. 2006. Т.32. В.20. С.46-51.
5. О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев, // ЖТФ. 2007. Т.77. В.10. С. 11-15.
6. О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, М.В. Логинов, // ЖТФ. 2012. Т.82. В.3. С. 111-116.
7. Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, // Поверхностная ионизация. М. Наука. 1969. 430 с.
8. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации, сродство к электрону. Справочник. М. Наука. 1974. 351 с.
9. G.L. Kellog, // Surf. Sci. 1982. V.120. P.319-333.

ЭМИССИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
EMISSION IN IONIC CRYSTALS UNDER THERMOELECTRIC INFLUENCE

А.П. Занина, Л.Г. Карыев, В.А. Федоров
A.P. Zanina, L.G. Karyev, V.A. Fedorov

*ТГУ им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная 33, г. Тамбов, Россия,
e-mail:feodorov@tsu.tmb.ru;*

The behavior of internal surfaces of cleavage fracture in ionic crystals under complex thermoelectric effect under the normal orientation of the electric field lines to the investigated crack surfaces is determined by the emission ion current, the migration of ions inside the crystal, the mechanoemission of ions from the sample surface, and recombination crystallization.

В опытах использовали монокристаллы LiF, суммарный состав примесей в которых по Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} варьировали в пределах 10^{-5} – 10^{-3} вес. % и монокристаллы NaCl с концентрацией примесей 10^{-5} – 10^{-2} вес.% по Fe^{2+} .

Образцы с размерами $\sim 20 \times 10 \times 5$ мм выкалывали по плоскостям спайности из крупных блоков. Трещину скола вводили лезвием ножа. Расстояние между исследуемыми поверхностями составляло $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-1} мм. Кристалл с искусственно введенной трещиной помещали в печи между электродами, расположенными параллельно плоскости трещины. На электроды подавалось постоянное напряжение 400 В. Эксперименты проводили в воздушной среде и в вакууме, в температурном интервале 293–893 К. Плотность ионного тока достигала ~ 27 А/м². Время в зависимости от температуры обработки и целей опыта варьировали от 1,5 мин. до 7 часов. Напряженность электрического поля между поверхностями трещины составляла $\sim 1,6 \cdot 10^6 \leq E_0 \leq 1,3 \cdot 10^7$ В/м.

После проведения опытов изменения, наблюдаемые на поверхностях трещины скола, качественно отличаются при переходе от одного температурного интервала к другому.

В температурном интервале примесной проводимости ($T < 823$ К, LiF) и при небольших временах обработки (2–10 мин) локальные изменения противоположных поверхностей скола проявлялись в виде образования дислокационных розеток, расположенных напротив друг друга (Рис. 1). Вид розеток на положительно заряженной поверхности представлен на Рис.1 а. Плотность распределения розеток на поверхности искусственно введенной трещины и их форма зависят от расстояния

между поверхностями: плотность по мере удаления от вершины трещины уменьшается, форма становится округлой. При нагреве кристаллов без электрического поля розеток не наблюдали. При больших временах обработки (0,5–1,5 час) происходит размытие розеток.

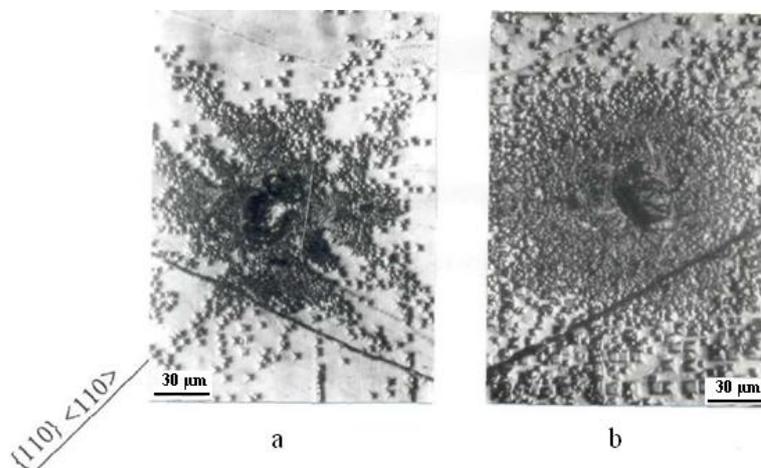


Рис. 1. Локальные изменения противоположных поверхностей скола искусственно введенной в кристалл трещины в плоскости $\{100\}$: а - дислокационные розетки на положительно заряженной поверхности трещины; б - симметрично расположенные дислокационные розетки на отрицательно заряженной поверхности трещины, LiF

В температурном интервале собственной проводимости ($T > 823$ К, LiF) наблюдали образование локальных монокристаллических наростов с размерами $4,4 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$ мм. Морфология и структура новообразований также зависят от расстояния между плоскостями, рельефа поверхностей и режимов обработки. Во всех случаях наслоения появлялись на положительно заряженных поверхностях в местах существования дислокационных розеток, форма наростов соответствовала форме розеток, на которых они образовались (рис. 2, а, б). Полигональные стенки вблизи наростов подтверждают то, что в этой области была предварительная деформация (рис. 2 с). При этом в зонах пластических сдвигов имеет место механоэмиссия катионов [1], приводящая, в результате рекомбинационной кристаллизации на положительно заряженной поверхности трещины, к образованию монокристаллических наростов.

Достигнув противоположной отрицательно заряженной поверхности, нарост образует перемычку, соединяющую берега скола (рис. 3). В этих участках наблюдается восстановление сплошности.

Так как в воздушной среде между берегами трещины, кроме собственно ионного тока, существуют разряды в газе, были поставлены эксперименты по обнаружению и исследованию наростов в вакууме. Отличий в форме и кинетике развития наростов,

полученных в обеих средах, не обнаружено. В вакууме наблюдали монокристаллические наслоения и в монокристаллах NaCl.

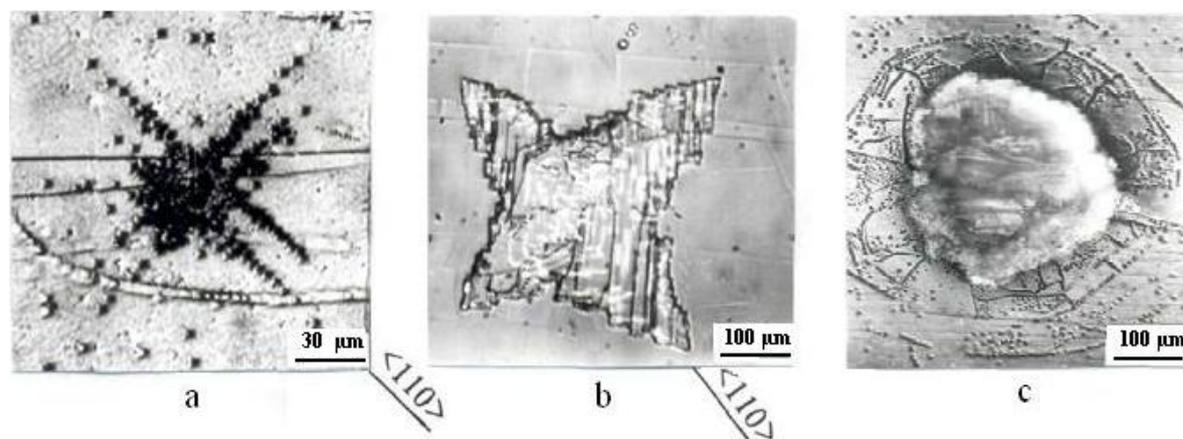


Рис. 2. Соответствие форм дислокационных розеток и монокристаллических наростов вблизи вершины трещины - a, b; монокристаллический нарост в удалении от вершины трещины - c. LiF (10^{-3} вес. %)

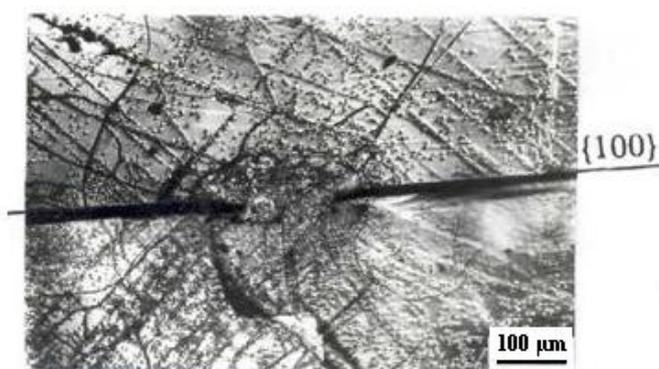


Рис. 3. Участок восстановившейся сплошности в русле трещины на поверхности скола перпендикулярного плоскости трещины. Положительно заряженная поверхность расположена выше русла трещины. LiF (10^{-3} вес. %)

Обнаруженные закономерности объясняются возникновением в определенных точках поверхности (например, в участках минимального расстояния между поверхностями) эмиссионного ионного тока. Противоположные внутренние поверхности несплошности (например, берега трещины) по-разному реагируют на обработку их электрическим полем.

В связи с этим были поставлены эксперименты по выявлению его закономерностей и определению работы выхода ионов. Опыты проводили в вакууме ($\sim 0,01$ Па) при температурах $293 \text{ K} \leq T \leq 793 \text{ K}$ на кристаллах LiF с концентрацией примесей $\sim 10^{-3}$ вес. %. Опыты проводили по схеме плоского конденсатора: между одним из электродов и поверхностью кристалла оставался зазор 0,1 мм, другой

электрод надёжно контактировал с противоположной гранью кристалла. Установку размещали под колпаком вакуумного поста УВР-3М. В экспериментах изменяли полярность: прямая, соответствующая положительному потенциалу на свободном электроде, и обратная – в противном случае. Постоянное напряжение на образец подавали непрерывно, начиная с $T = 293$ К.

Появление эмиссионного тока регистрировали только при температурах $T \geq 573$ К. Его возрастание с ростом температуры при обратной полярности во всех случаях было монотонным, тогда как при прямой полярности, в большинстве случаев, наблюдали скачкообразное возрастание тока.

Проводимость (γ) щелочногалоидных кристаллов удовлетворяет зависимости: $\gamma(T) = A \exp(-U_{акм}/kT)$, где A – термический коэффициент электропроводимости [2]. Очевидно такой же зависимости (с точностью до коэффициентов) подчиняется проводимость (γ_n) участка "поверхность кристалла – электрод", так как определяется идентичным вероятностным механизмом этого процесса [3]. Тогда во втором случае U будет соответствовать энергии сублимации поверхностного иона (без учета энергии восстановления иона на электроде), электронная эмиссия в LiF практически отсутствует.

Таким образом, определив экспериментально зависимость $\ln(\gamma_n(I/T))$ для разъема между свободной поверхностью кристалла и электродом, получаем значения U для прямой и обратной полярности соответственно: 2,16 и 5,02 эВ, подтверждающие анионный характер эмиссионного тока между берегами искусственно введенной макротрещины.

По результатам экспериментов проведена аналитическая оценка работы выхода катионов с поверхности кристалла в области развивающихся деформационных сдвигов. Механоэмиссия катионов характеризуется меньшей работой выхода ионов с поверхности в области развивающихся деформационных сдвигов - 1,7 эВ, в сравнении с работой выхода тех же ионов на недеформируемых участках - 5 эВ [4].

1. Молоцкий М.И. Рекомбинационный механизм эмиссии электронов Дерягиной-Кротовой-Карасева после скола // ДАН СССР. 1978. Т.243. №6. С. 1438-1441.
2. Лидьярд, А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Иностранная литература, 1962. 222с.
3. Павлов, П.В. Физика твердого тела П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. М.: Высшая школа, 2000. 494 с.
4. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Иванов В.П. Влияние одновременного воздействия теплового и электрических полей на залечивание трещин скола в щелочногалоидных кристаллах // Физика и химия обработки материалов. 1998. №5. С. 64-68.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-41-03166

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ СПЛАВА LaNi_5 МЕТОДОМ ВИМС

SIMS INVESTIGATION OF HYDROGEN INTERACTION WITH THE LaNi_5 ALLOY SURFACE

В.А. Литвинов, И.И. Оксенюк, Д.И. Шевченко, В.В. Бобков
V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk, D.I. Shevchenko, V.V. Bobkov

*НИИЛ ИП, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
пр-кт Курчатова 31, Харьков, Украина, 61108,
e-mail: vbobkov@mail.ru*

The paper presents the results of the SIMS studies of the initial stages of hydrogen interaction with the surface of the LaNi_5 alloy. It is shown that, on reaching the surface of the alloy, hydrogen forms chemical compounds with both nickel and lanthanum. As the amount of hydrogen increases on the surface and in the near-surface region, some hydride structures of different stoichiometry, which include both components of the alloy, are formed.

Интерметаллид LaNi_5 способен поглощать, а при десорбции выделять большое количество водорода при относительно низких давлениях и температурах, близких к комнатной. Равновесное насыщение LaNi_5 водородом достигается за время, порядка 10 мин, причем большая часть водорода (до 90%) поглощается или десорбируется за первые несколько мин. Скорость поглощения слабо зависит от температуры и давления, что свидетельствует о малой энергии активации этого процесса. Абсорбционная емкость интерметаллида LaNi_5 заметно возрастает с понижением температуры при практически неизменной скорости абсорбции. Сплав LaNi_5 легко образует гидрид при давлениях водорода близких к атмосферному в области комнатных температур. Энтальпия образования гидрида равна -15.7 кДж·моль⁻¹H, а энтальпия разложения $-15,1$ кДж·моль⁻¹H.

LaNi_5 , в числе прочих материалов-накопителей водорода, имеет большое значение для ряда технических приложений. Он используется в системах для стационарного хранения и транспорта водорода, для термосорбционного компримирования, катализа, очистки водорода, разделения его изотопов, а также в топливных элементах.

Образцы технического сплава LaNi_5 облучались пучком ионов Ar^+ с энергией 8 кэВ при анализе положительных и 16 кэВ при анализе отрицательных вторичных ионов. Остаточный вакуум в камере мишени составлял $1 \cdot 10^{-6}$ Па, плотность тока первичного пучка 0,9 - 4,5 мкА см⁻². Интенсивности эмиссий вторичных ионов измерялись в динамическом диапазоне не менее 6 порядков. Перед измерениями образцы отжигались в остаточном вакууме при температуре ~ 900 К. Состав газовой

фазы контролировался с помощью газового масс-спектрометра. С помощью этого же масс-спектрометра после необходимых калибровок измерялись малые парциальные давления газов в камере мишени.

Анализ масс-спектров положительных и отрицательных вторичных ионов, распыленных с поверхности исследуемых образцов, измеренных после отжига и очистки ионным пучком, показал наличие большого количества эмиссий, связанных с компонентами сплава, с примесями присутствующими в сплаве, а также эмиссии, которые соответствуют соединениям атомов матрицы с компонентами газовой фазы. Спектры положительных вторичных ионов, распыленных с поверхности LaNi_5 , содержат эмиссии атомарных и кластерных ионов лантана и никеля, интерметаллические ионы лантана и никеля, эмиссии, соответствующие соединениям компонентов сплава с водородом, кислородом, углеродом. Причем преобладают эмиссии, связанные с лантаном, а самой интенсивной эмиссией является эмиссия ионов оксида лантана. В тоже время эмиссия ионов оксида никеля на уровне фоновых значений. Спектры отрицательных вторичных ионов в отличие от положительных содержат большей частью эмиссии, связанные с никелем, в том числе и эмиссии ионов окислов никеля. Такой состав масс-спектров свидетельствует о том, что даже после отжига и очистки первичным пучком поверхность исследованных образцов в определенной мере покрыта химическими соединениями, в состав которых входят гидриды, оксиды, гидрооксиды, карбиды.

Равновесное давление процессов гидридообразования и гидридоразложения для LaNi_5 при температурах выше комнатной гораздо больше, чем давление в вакуумной камере в ВИМС экспериментах. Это позволяет полагать, что водород, попадая на поверхность LaNi_5 , как и в случае ряда других металлов и сплавов, взаимодействует только с поверхностными атомами и насыщает только приповерхностную область, не диффундируя в заметном количестве в объем. Таким образом, в указанных экспериментальных условиях, имеется возможность исследовать начальные стадии процессов накопления водорода - гидрирования, а именно взаимодействие водорода собственно с поверхностью указанных сплавов, без учета диффузии его в объем, как одного из каналов изменения состава поверхности.

Проведены исследования изменений интенсивности эмиссии водородсодержащих вторичных ионов, распыленных с поверхности образца LaNi_5 в зависимости от парциального давления водорода в камере мишени. На рис. 1, 2 приведены зависимости для ряда водородсодержащих эмиссий положительных и

отрицательных вторичных ионов, измеренные при комнатной температуре и плотности тока первичных ионов $4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$.

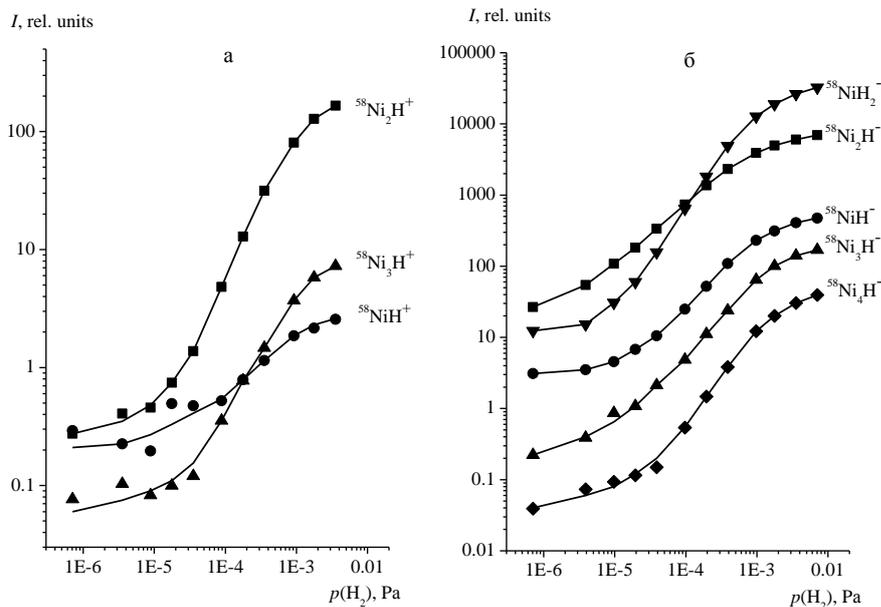


Рис. 1. Зависимость интенсивности эмиссии водородсодержащих вторичных ионов с никелем положительных (а) и отрицательных (б) от парциального давления водорода, распыленных с поверхности LaNi_5

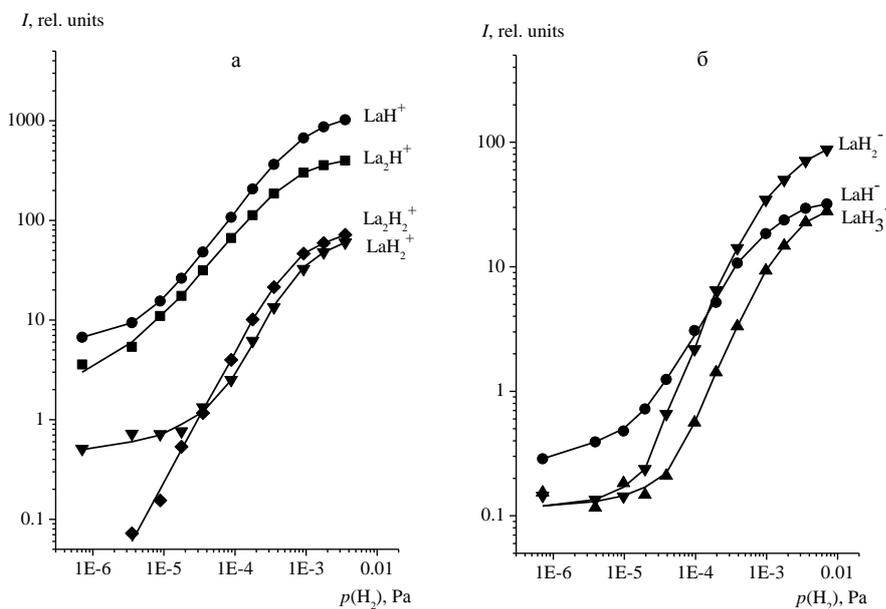


Рис. 2. Зависимость интенсивности эмиссии водородсодержащих вторичных ионов с лантаном положительных (а) и отрицательных (б) от парциального давления водорода, распыленных с поверхности LaNi_5

Наличие эмиссий водородсодержащих ионов с лантаном и с никелем и комплексных лантан-никелевых ионов (LaNiH^+ , LaNi_2H^-) указывает на то, что водород, попадая на поверхность, образует химические связи с обоими компонентами сплава. Рост интенсивности этих эмиссий с ростом потока водорода на поверхность, свидетельствует об увеличении на поверхности количества водородсодержащих химических соединений, в состав которых входит никель и лантан.

Анализ результатов показывает, что в диапазоне парциальных давлений от 10^{-5} до 10^{-3} Па наблюдаемые водородсодержащие ионы можно разделить на две группы. Для первой группы ионов NiH_2^- , La_2H_2^+ , LaH_2^+ , LaH_2^- , LaH_3^- , содержащих более одного атома водорода, интенсивность эмиссии с ростом парциального давления водорода увеличивается более существенно, нежели для вторичных ионов второй группы, таких как La_2H^+ , LaH^+ , LaH^- , LaNiH^\pm , $\text{LaNi}_2\text{H}^\pm$. Зависимость от давления интенсивности эмиссии вторичных ионов первой группы, в указанном диапазоне давлений, допускает аппроксимацию степенной функцией с показателем степени большим единицы, тогда как для ионов второй группы - с показателем степени меньше единицы.

Приведенные результаты позволяют предположить, что при парциальных давлениях водорода выше 10^{-5} Па на поверхности и в приповерхностной области существуют, по меньшей мере, две родительские водородсодержащие структуры, характерными фрагментами которых являются вторичные ионы указанных групп. Наличие в первой группе ионов NiH_2^- и LaH_3^- дает основания полагать, что в поверхностной структуре атомы никеля образуют химическую связь с двумя ближайшими атомами водорода, а атомы лантана с тремя. Родительская структура, фрагментами которой являются вторичные ионы второй группы, характеризуется тем, что атомы компонентов сплава не образует стехиометрических соединений с водородом, а рост интенсивности таких эмиссий отражает только увеличение количества химически связанного водорода в лантан-никелевой матрице. Отражением этого является и то, что в эту группу ионов входят комплексные лантан-никелевые ионы. Имеются и промежуточные варианты родительских структур.

Проведенные исследования начальных стадий взаимодействия водорода с поверхностью сплава-накопителя водорода LaNi_5 дают основания полагать следующее. На начальном этапе водород не просто атомизируется на поверхности с последующей диффузией в объем, а образует на поверхности и в приповерхностной области гидридные структуры, в состав которых входят оба компонента сплава. Таким образом, имеет место еще одна немаловажная стадия процесса накопления водорода.

ИССЛЕДОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ Y_n^+ И $Y_nO_m^+$, РАСПЫЛЕННЫХ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

INVESTIGATIONS OF Y_n^+ AND $Y_nO_m^+$ CLUSTERS SPUTTERED BY ION BOMBARDMENT

С.Е.Максимов^{1,2}, Н.Х.Джемилев¹, С.Ф.Коваленко¹, О.Ф.Тукфатуллин¹, Ш.Т.Хожиев¹,
В.М.Ротштейн¹

S.E.Maksimov^{1,2}, N.Kh.Dzhemilev¹, S.F.Kovalenko¹, O.F.Tukfatullin¹, Sh.T.Khojiev¹,
V.M.Rotstein¹

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

²*Институт Химии и Физики Полимеров Академии Наук Республики Узбекистан;
100128, г.Ташкент, ул. А.Кадыри 7б, e-mail:maksimov_s@yahoo.com*

The investigations of Y_n^+ and $Y_nO_m^+$ clusters sputtered from V surface by Xe^+ ions have been carry out. It is shown that the distribution of Y_n^+ is approximated by power law, and their formation can be described in frameworks of the mechanism of combinatorial synthesis. The conclusion about enhanced stability of $Y_nO_m^+$ clusters with similar numbers of n and m is made.

Одной из наиболее актуальных проблем современной вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) является получение интенсивных пучков молекулярных и кластерных ионов различного размера и стехиометрического состава. Ионное распыление имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, позволяя подбором типа бомбардирующих ионов и материала бомбардируемой мишени создавать кластеры, которые сложно синтезировать иными методами. В настоящей работе нами при бомбардировке чистой и окисленной поверхностей иттрия исследовано получение гомоядерных Y_n^+ и гетероядерных оксидных $Y_nO_m^+$ кластеров для решения прикладных задач ВИМС.

Исследования эмиссии и фрагментации распыленных кластеров Y_n^+ и $Y_nO_m^+$ выполнялись на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии [1]. Кластеры генерировались при бомбардировке мишеней Y ионами Xe^+ с энергией 8,5 кэВ под углом 45° . Изучение оксидных кластеров $Y_nO_m^+$ проводилось по методике [2-4] при напуске O_2 в рабочую камеру до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па

и сканировании поверхности в растр 1,5x1,5 мм. Ионные токи составляли 0,4-0,5 мкА при плотности тока $\sim 10^{-4}$ А*см⁻².

Масс-спектр распыленных положительных гомоядерных кластеров Y_n^+ приведён

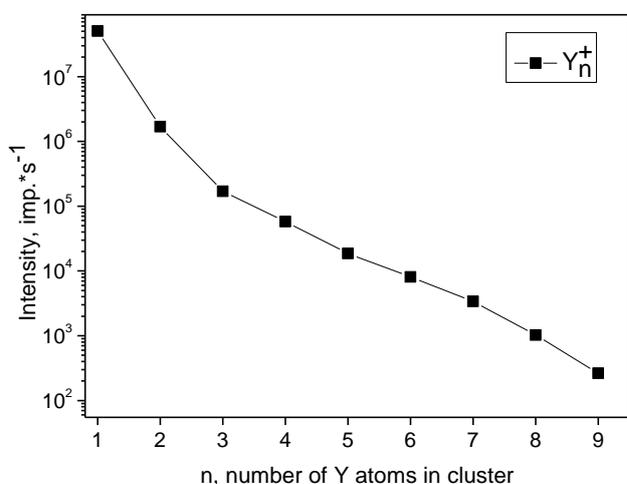


Fig.1. Mass distribution of Y_n^+ clusters, sputtered by 8,5 keV Xe^+ ions

на Рис. 1. Анализ полученных результатов показывает, что распределение интенсивностей выходов $I(n)$ в зависимости от числа n атомов в кластере может быть описано в соответствии с [5] степенным законом вида

$$I(n) \sim n^{-\delta}, \quad (1)$$

где показатель степени $\delta = 4,9$.

Исследование по стандартной

методике [1-4,6] процессов распада распыленных кластеров Y_n^+

свидетельствует о наличии интенсивного фрагментационного канала с выбросом нейтрального атома Y вида:



аналогично гомоядерным кластерам ниобия Nb_n^+ и ванадия V_n^+ [6]. Образование при ионном распылении кластеров Y_n^+ может быть описано механизмом их комбинаторного синтеза [7], в соответствии с которым мономолекулярная фрагментация кластерных ионов рассматривается как вторая половина бимолекулярной химической реакции, и каналы распада кластеров указывают, согласно [7], из каких исходных компонентов формируется данный кластерный ион. Кластеры Y_n^+ в этом случае образуются путём последовательного присоединения нейтральных продуктов распыления – атомов Y (мономеров) к активным катионам Y^+ в результате парных столкновений, а образующийся при этом кластерный ион Y_n^+ приобретает внутреннюю энергию, достаточную для его обратного распада.

Изучение изменения выходов гомоядерных кластеров Y_n^+ при напуске O_2 на распыляемую поверхность по методике [2-4] показывает, что наблюдаемая интенсивность мономера Y^+ возрастает в 15 раз при увеличении давления с $2 \cdot 10^{-6}$ Па (остаточный вакуум) до $5 \cdot 10^{-3}$ Па, а интенсивность димера Y_2^+ в этих же условиях возрастает примерно втрое вследствие увеличения вероятности их ионизации. В то же время, выходы остальных гомоядерных кластеров Y_n^+ резко падают, давая рост гетероядерным оксидным кластерам $Y_nO_m^+$. На Рис. 2 представлена диаграмма выходов

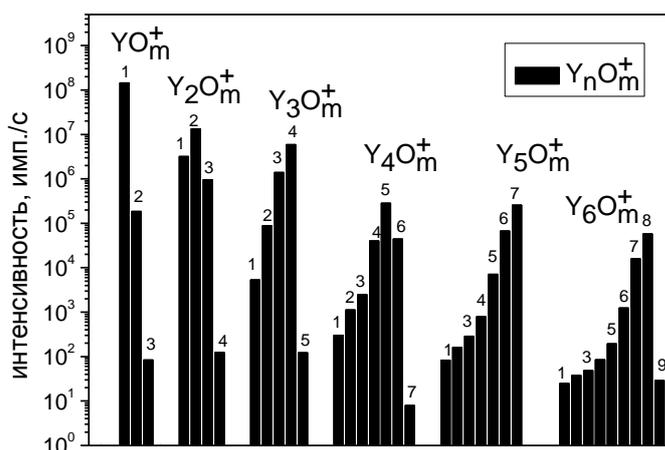


Fig.2. Diagram of yields of $Y_nO_m^+$ clusters, sputtered by 8,5 keV Xe^+ ions under pressure of O_2 $P=5 \cdot 10^{-3}$ Pa

наибольшую интенсивность имеют пики с определённым примерно равным отношением числа атомов ванадия n к числу атомов кислорода m . Для кластеров с $m < n$ наблюдается рост интенсивностей с увеличением m ; в то же время, выходы кластеров $Y_nO_m^+$ с числом атомов кислорода $m > n+2$ резко спадают.

Данные масс-распределения распыленных кластеров $Y_nO_m^+$ имеют значительное сходство с полученными в [8] методом лазерной абляции мишени оксида иттрия в атмосфере гелия с 5% кислорода. Как и в нашем случае, наибольшие интенсивности в [8] имеют кластеры $Y_nO_m^+$ со стехиометрическим соотношением, меньшим Y_2O_3 , такие как YO^+ , $Y_2O_2^+$, $Y_3O_m^+$ ($m=2-4$), $Y_4O_m^+$ ($m=4,5$), $Y_5O_m^+$ ($m=6,7$), $Y_6O_m^+$ ($m=7,8$). В то же время, интенсивности $Y_nO_m^+$ с большим отношением m к n в [8] резко спадают. Это позволяет сделать вывод, что кластеры $Y_nO_m^+$ с примерно равным отношением n к m являются структурами с повышенной стабильностью и представляют значительный интерес с точки зрения их использования в пучках кластерных ионов для решения прикладных задач ВИМС.

[1] A.D.Bekkerman, N.Kh.Dzhemilev, Y.M.Rotstein, Surf. and Interf. Anal. 15 (1990) 587.

[2] Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, С.Е.Максимов, Ш.Т.Хожиев, Поверхность, № 7 (2006) 68.

[3] С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Поверхность, №5 (2008) 54.

[4] С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Известия РАН. Серия физическая, 78(6) (2014) 710.

[5] A.Wucher, Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 52 (2006) 405.

[6] A.D.Bekkerman, N.Kh.Dzhemilev, S.V.Verkhoturov, I.V.Veryovkin, A.Adriaens, Mikrochim.Acta, 15 (1998) 371.

[7] Н.Х.Джемилев, Известия РАН., Сер. физ. 68, № 3 (2004) 374.

[8] W.Kang, E.R.Bernstein, Bull. Korean Chem. Soc., 26(2) (2005) 345.

положительно заряженных гетероядерных кластеров $Y_nO_m^+$ в зависимости от серии n при давлении кислорода $P=5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Полученные результаты свидетельствуют, что спектр масс в этом случае существенно развит, и нами зарегистрированы кластеры $Y_nO_m^+$ с $n=1-6$. В каждой кластерной серии n

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ag НА ИОННО-ФОТОННУЮ ЭМИССИЮ NaCl
ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ K⁺**
**INFLUENCE OF NANOPARTICLES OF Ag ON AN ION-PHOTON EMISSION OF
NaCl WHEN BOMBING K⁺**

И.Е. Митропольский, В.В. Кузьма, В.С. Буксар
I.E.Mitropolsky, V.V. Kuzma, V.S. Buksar

*ДВНЗ Ужгородский национальный университет, ул. Волошина 54, Ужгород, Украина,
e-mail: vasja_kuzma@ukr.net*

It is shown that when bombing a surface of NaCl with the adsorbed Ag nanoparticles, intensity of spectral lines of the excited dispersed and scattered particles changes. It is assumed that the particles departing from a surface are affected by a plasmon not the field of nanoparticles.

В настоящее время активно проводятся исследования механизмов передачи энергии возбуждения адсорбированных частиц твердому телу с образованием поверхностных плазмонов в металле или поверхностных экситонов в молекулярном кристалле [1]. В [2] предложена модель возбуждения плазмонами атома, движущегося вблизи поверхности металла. В системах нанометрового масштаба поверхностные процессы становятся особенно заметными. В этих процессах наиболее интересной особенностью являются сильные коллективные эффекты в электронной системе, определяющие реакцию наночастиц (НЧ) на внешнее возмущение. Если молекулы или атомы находятся вблизи наночастиц, то имеет место увеличение скорости запрещенных переходов, изменение скорости спонтанного излучения атомов, значительный рост сечения комбинационного рассеяния [3,4]. Исследованиями [5] установлено, что облучение диэлектриков ионами Ne⁺ и F⁺ средней энергии позволяют управлять интенсивностью и частотой поверхностного плазмонного резонанса в металлических НЧ, синтезированных в матрицах.

Учитывая, квантово-механическую модель возбуждения плазмонов при ионной бомбардировке [6], экспериментально подтвержденную с использованием K⁺, можно полагать, что свободный электронный газ внутри металлической НЧ, может быть вовлечен в колебательное движение под воздействием ускоренных ионов. Для существования поверхностных плазмонов диэлектрическая проницаемость одной из сред должна быть отрицательной и по абсолютной величине превосходить проницаемость второй среды. Это условие выполняется для границы раздела металл-диэлектрик в оптическом и ближнем ИК диапазонах частот. В настоящей работе поставлена задача исследования характеристик ионно-фотонной эмиссии

(спектрального состава, квантового выхода излучения распыленных и отраженных возбужденных частиц) NaCl, с осажденными на его поверхности серебряными НЧ.

Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные пластины NaCl размером $20 \times 10 \times 3$ мм, которые выкалывали из крупных блоков чистого кристалла по плоскостям спайности (100). Высадка определенного количества НЧ Ag из жидкого раствора на поверхность осуществлялась капельным методом с последующей сушкой (100°C при $P \leq 10^{-1}$ Па). По информации поставщика размер частиц составлял 10 - 80 нм. Электронно-микроскопический анализ показал, что форма НЧ Ag преимущественно сферическая. Частицы на поверхности до начала экспериментов были изолированы друг от друга.

Эксперименты проводились на высоковакуумном (10^{-5} Па) ионно-фотонном спектрометре. Источник ионов обеспечивал формирование пучка K^+ с энергией $E=2-15$ кэВ и плотностью тока $j=0,5-20$ мкА/см². Откачка вакуумной камеры осуществлялась двумя магниторазрядными насосами НОРД-250 и турбомолекулярный насосом ТМН-200. Эмиссия фотонов в области длин волн $\lambda=200-800$ нм анализировалась с помощью МДР-6У. Излучение проектировалось на входную щель монохроматора с помощью кварцевой линзы с фокусным расстоянием 140 мм, а оптическая ось монохроматора составляла прямой угол с направлением бомбардировки и нормалью к поверхности. Угол падения ионов составлял 30° . Благодаря использованию длиннофокусной линзы учитывались все выпущенные фотоны, что позволяло рассматривать ореол свечения, обусловленный излучением возбужденных частиц, вылетающих от поверхности, как источник света малого размера. Регистрация излучения проводилась фотоэлектрическим методом с использованием ФЭУ-106.

Спектр ИФЭ чистого NaCl при бомбардировке ионами K^+ с $E=10$ кэВ состоит из нескольких компонент: трех полос (максимумы при $\lambda=380, 430$ и 560 нм) и спектральных линий возбужденных распыленных атомов Na, технологической примеси титана (TiI 498.17 нм), водорода ($\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta$) и отраженных атомов первичного пучка. Спектральный состав NaCl с НЧ Ag практически не меняется. Появляется только линия AgI 328.1 нм с низким квантовым выходом, свидетельствующая о распылении атомов серебра из НЧ. Существенно изменяются относительные выходы возбужденных атомов, отлетающих от поверхности. В табл.1 и 2 приведены отношения выходов фотонов для распыленных атомов Na и рассеянных атомов K при бомбардировке модифицированной (I) и чистой (I_0) поверхности кристалла NaCl.

Табл.1

Линия NaI, нм	330.24/3	514.88	568.26/82	588.99	589.59
Переход, эВ	3.75- 0.0	4.51 – 2.1	4.28 – 2.1	2.1 – 0.0	2.1-0.0
I/I ₀	0.87	2.18	5.61	4.2	4.2

Табл.2

Линия KI, нм	404.4/7	464.19	474.09/4 3	475.74	691.1	766.45	769.89
Переход, эВ	3.06- 0.0	2.67-0.0	4.22-1.61	4.22- 1.61	3.40- 1.61	1.62-0.0	1.61- 0.0
I/I ₀	1.32	2.21	3.85	3.45	2.10	1.38	1.38

С таблиц видно, что влияние на образование возбужденных частиц при бомбардировке NaCl–Ag оказывает дополнительный по отношению к кристаллу с чистой поверхностью канал создания возбужденных частиц. Возбуждение плазмонов при ионной бомбардировке может осуществляться непосредственно ионами [6], так и вторичными атомами и электронами. В силу особенностей фундаментальных свойств НЧ Ag возбуждение в них плазмонов сопровождается многократным увеличением электрического поля (с энергиями в оптическом диапазоне) в частицах и вне их в области порядка их размера. Существует вероятность довозбуждения [2], как распыленных атомов матрицы, так и отраженных от поверхности при пересечении поля плазмонов. Эта вероятность зависит от скорости вторичных частиц, что хорошо согласуется с полученными данными. Возбуждение уровней более медленных (распыленных) происходит эффективнее (табл.1). Очевидно, что эффективность плазмонного механизма будет высокой в случае достаточно малой величины отстройки от резонанса. Наибольшие значения I/I₀ получены для NaI 568.26/82, 588.99, 589.59 нм и KI 474.09/43, 475.74 нм. Также увеличивается в 3.2 раза интенсивность линии TiI 498.17 нм. Анализируя энергии возбужденных уровней атомов, можно предположить, что на движущиеся вблизи поверхности атомы действуют две моды плазмонных колебаний: 2.1 и 2.6 эВ. Проявление двух мод [3,7] для плазмонного резонанса реализуется в случае сфероидальной формы металлических НЧ. Следствием преимущественного выбивания атомов из наночастиц в направлении движения бомбардирующих ионов с последующим присоединением их к крупным НЧ является приобретение некоторыми НЧ сфероидальной формы [5].

Предполагается, что существование связи между плазмонным резонансом НЧ и эффективностью излучателей ИФЭ, позволит применять метод ИФС для изучения размерных эффектов, сдвигов плазмонных резонансов НЧ от внешних факторов, для уточнения механизмов энергообмена между твердой поверхностью и адсорбированными частицами.

1. S.A. Marosico, J. Knoester, Phys. Rev. A. 79(2009) 053816.
2. Н. Никитенков, Ю.И.Тюрин, Д.Ю. Колоколов, Известия ТПУ. 307, №2(2005) 9.
3. В.В. Климов, Наноплазмоника. Москва:Физматлит. 2009.
4. К. Kneipp, Y.Wang, H.Kneipp, I.Itzkan, R.R.Dazari, M.S Feld, Phys.Rev.Lett. 76(1996) 2444.
5. Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, Д. В. Гусейнов, А. И. Белов, А. Б. Костюк, Д. С. Королев, М. П. Федонин, Д. А. Павлов, А. И. Бобров, Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, Поверхность. 8(2012) 58.
6. А. С. Бобровник, В. В. Кузьма, А. Н. Коноплев, В. А. Мастюгин, Г. Ю. Подгорецкая, В. Г. Дробнич, Поверхность. 5 (2008) 64.
7. G. Mattei, P.Mazzoldi, H. Bernas, Topics Appl. Physics. 116(2010) 287.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭМИССИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ НИОБИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ГАФНИЯ

INVESTIGATION OF PHOTOEMISSION PARAMETERS OF NIOBI SURFACE IMPLANTED BY LOW-ENERGY IONS OF HAFNIA

Н.А. Нурматов, И.Х. Хамиджанов
N.A.Nurmatov, I.X. Xamidjanov

*Национальный университет Узбекистана, Ташкент, ул. Университетская 4,
тел.: (+998 71) 246-99-03, e-mail: yergashev@rambler.ru*

In the work it is shown that when implanting low-energy ions of refractory metals, the doped atoms are mainly distributed near the surface of the metal matrix with a depth of up to 10 atomic layers. If before implantation of the Nb (100) sample, the quantum of an exit of photoelectrons has a fast growth in dependence on the energy of the incident photons, then after the implantation a weak dependence $Y = f(h\nu)$ is observed.

Одной из актуальных задач физики поверхности твердых тел является создание поверхностных сплавов любого состава и разных концентрации легирующих элементов на основе тугоплавких металлов. Как известно, сплавы тугоплавких металлов молибдена, ниобия, гафния, титана и т. д. широко используются в ядерной энергетике, машиностроении, в вакуумной технологии, СВЧ приборах а также в ТЭПах в качестве электродных материалов. Многие физико-химические эмиссионные, адсорбционные каталитические, и также многие механические свойства металлов зависит от их атомного строения и фазового состояния. В первую очередь, вышесказанные параметры определяется электронной структурой данного элемента, плотностью электронного состояния и их распределение вблизи уровня Ферми.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что управление состояние d – электронов путем введения различных примесей, создание поверхностных и объёмных сплавов решает ряд фундаментальных задач прикладного и теоретического характера. Известно, что сплавы полученные традиционными способами имеют свои преимущества и недостатки. Одним из недостатков таких сплавов является трудность получения атомно-чистых сплавов, не имеющих большого количества атомов углерода, кислорода, серы и других примесных элементов. Получение сплавов путем имплантации низкоэнергетическими ионами различных тугоплавких элементов исключает вышесказанные недостатки сплавов. Кроме того, радиационные и другие повреждения приповерхностной области полученных сплавов незначительно влияют на структуру поверхностных атомов. Небольшой прогрев образца практически полностью приводит в равновесные состояния поверхностных атомов. В данной работе на примере имплантации

низкоэнергетических ионов гафния в монокристаллах ниобия граней (100), (110) исследуется изменение спектральной зависимости квантового выхода фотоэмиссии (КВФ), значение фотоэмиссионной работы выхода и кривых энергетического распределения фотоэлектронов КЭРФ в области ближнего и вакуумного ультрафиолета.

Конструкция многофункциональной сверхвысоковакуумной установки с твердотельным ионным источником описана в [1]. Кристалл гафния установленный в танталовую чашечку прогревался до высоких температур с целью очистки от примесных элементов. Рабочий вакуум в камере прибора $(3-5)10^{-10}$ Торр. Во время имплантации вакуум в установке был не хуже $(2-3)10^{-8}$ Торр. Ионной ток атомов гафния $(1-2)10^{-8}$ А. Поток ионов ниобия в этом режиме составляет $\sim 10^{11}$ ион.см⁻².с⁻¹, энергия ионов $E=3-4$ кэВ.

В манипулятор экспериментальной установки были установлены монокристаллы гафния, Nb(100) и Nb (110). Последние служили в качестве эталонных образцов. Предварительно кристаллы прогревались до $(2200-2400)$ К с одновременным снятием оже-спектров. В общей сложности монокристаллы Nb подвергались термообработке более 50 часов. После достижения атомно-чистой поверхности, снимались спектральные зависимости КВФ и определялось значение работы выхода методами прямых и изотермических кривых Фаулера. При этом строились зависимости $Y^{1/2} = f(h\nu)$ и $\lg \frac{Y}{T^2} = f\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$ в диапазоне энергии фотонов от 3,95 эВ до 5,15 эВ. Прямые Фаулера обрабатывались методом МНК. КЭРФ были сняты при энергиях фотонов $h\nu=8,4$ эВ и 10 эВ, где в качестве источников излучения служили резонансные ксеноновые и криптоновые лампы типа КсР-2-1 и КрР-2-1. Оже спектры снимались в энергетическом диапазоне от 80 до 540 эВ после высокотемпературных прогревов и нагретых состояниях монокристаллов ниобия и гафния.

Оже-спектры монокристаллов гафния и ниобия. После термоочистки исследуемых образцов были сняты оже-спектры от поверхности атомно-чистых монокристаллов гафния и ниобия. Кристалл гафния служил в качестве эталонного образца для сопоставления оже спектров полученного сплава ниобия-гафния с чистым гафнием. На рис.1. приведены оже спектры после имплантации Nb (100) ионами гафния. Из рисунка видны основные пики для ниобия при энергиях: 146, 169, 200 и пики гафния при энергиях 172 и 182 эВ, а также пик циркония.

Спектральные зависимости квантового выхода фотоэмиссии КВФ. КВФ исследуемых кристаллов были сняты до и после имплантации поверхности Nb (100) ионами гафния вычислены значение фотоэмиссионного работы выхода. Если до имплантации Nb (100)

$\epsilon_{\phi 110} = 4,51 \pm 0,02$ эВ, то после имплантации это значение $\epsilon_{\phi 100} = 4,32 \div 4,33$ эВ то есть наблюдалось уменьшение работы выхода на 0,2 эВ.

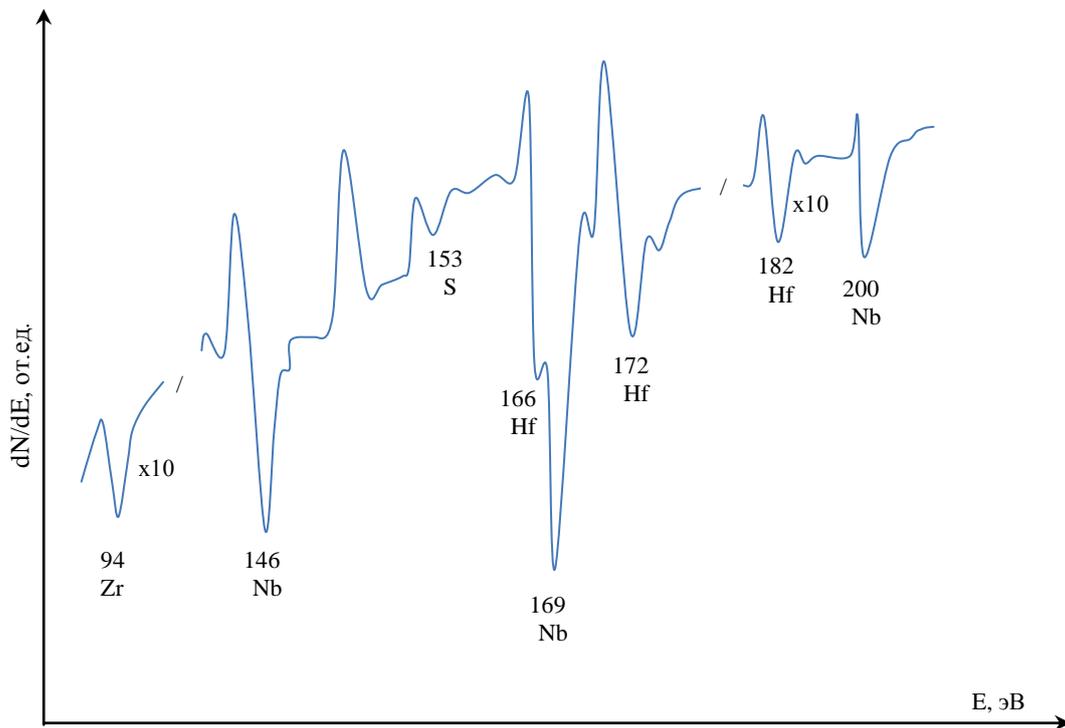


Рис. 1. Оже спектры ионно-легированного кристалла ниобия ионами гафния при дозе $D = 3 \cdot 10^{14}$ ион·см², $E = 3-4$ кэВ

Кривые энергетического распределения фотоэлектронов КЭРФ снимались для поверхности ниобия (100) до и после имплантации атомами гафния с дозой $(3-5) \cdot 10^{14}$ ион·см⁻²·с⁻¹ и энергией $E_p = 3-4$ кэВ. При этом поверхностная концентрация атомов гафния вычисленная фактором элементных чувствительности составляло (2-3) ат. %.

На рис.2 приведены фотоэлектронный спектр $N(E)$ для сплава ниобия-гафния при энергии фотонов 8,4 эВ. Обнаруживаются максимум обусловленный зонной структурой гафния при 1,3 эВ ниже уровня Ферми. Кроме того существенно увеличивается амплитуды низкоэнергетического максимума.

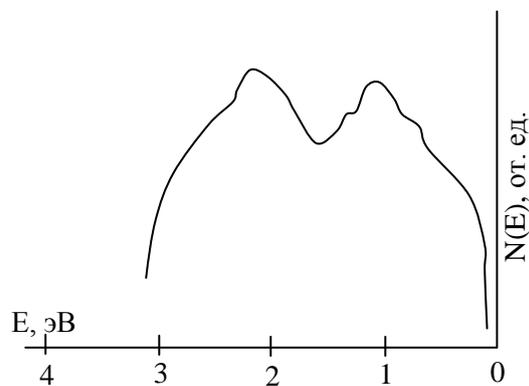


Рис.2 Фотоэлектронный спектр для сплава ниобия-гафния при энергии фотонов 8,4 эВ.

В работе [2] показано, что при имплантации низкоэнергетических ионов тугоплавких металлов легированные атомы в основном распределяются приповерхностной области металла-матрицы глубиной до 10 атомных слоев. Если до имплантации образца Nb (100) КВФ имеет быстрый рост в зависимости от энергии падающих фотонов, то после имплантации наблюдается слабая зависимость $Y = f(h\nu)$. Это связано, во-первых, с неупорядоченностью поверхностного атомного слоя и коэффициентом отражения поверхности в данной спектральной области излучения. Во вторых, внедряемые ионы гафния образует твердый раствор замещения и приводят к изменению потенциального поля решетки. Фотоэлектроны участвующие в эмиссии из поверхностного слоя за счет образования дефектов и небольших радиационных повреждений при ионном внедрении теряют часть своей энергии. Кроме того эти нарушения поверхности т.е. образование дислокационных дефектов, по-видимому, влияют на положение уровня Ферми кристалла. Таким образом, это приводит к изменению значения КВФ и работы выхода поверхности ионно-легированного кристалла. Анализ КЭРФ при $h\nu=8,4$ эВ более четко показывает особенности электронных состояний поверхностного слоя. Происхождение низкоэнергетического максимума в чистых металлах в основном обусловлен потерями энергии фотоэлектронов при электрон-электронных неупругих рассеяниях [3]. При ионном легировании развивается каскад столкновения в твердом теле. При этом в металле-матрице образуется большое число дефектов типа вакансий и междоузельных атомов. Таким образом, существенное увеличение амплитуды низкоэнергетического максимума обусловлено потерями энергии фотоэлектронов на структурных и точечных дефектах.

Из кривых $N(E)$ снятых при энергии фотонов 10 и 8,4 эВ для поверхности ионно-легированного ниобия с поверхностной концентрации 2-3 % атомов гафния видны дополнительные максимумы при энергии 1,25-1,3 эВ ниже уровня Ферми. Нам кажется, это связано с легированными атомами гафния. Имплантированные атомы ниобия создают свои энергетические подзоны связанные с 4d-электронами ниобия [4,5,6]. Эти электронные состояния проявляются в спектрах $N(E)$.

1. И. Бурибаев, Н.А. Нурматов, А. Холов. Поверхность, 2004 №8, с.53-58
2. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. Наука. М.1983
3. Berglund C.N., Spicer W.E. Photoemission studies of Copper and Silver// Phys. Rev. A. -1964. -V. 136. -№ 4. -P. 1030.
4. Elyasher N., Kolling D.D. Phys. Rev. B. 1977, V.15, №8, P.3620-3632.
5. Buriboev I., Nurmatov N.A. UV photoelectron spectra of Nb and Mo single crystal surfaces// Journal of Electron Spect. and Relat. Phenom. -1994, -V.68.-P.547-551
6. Эренрейх Г.,Шварц Л. Электронная структура сплавов. / Изд.Мир., М.-1979,-200 С.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛЕГИРОВАНИЯ АТОМАМИ ПЛЕНОК Al, Fe, Mo НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ ПУЧКОВ ИОНОВ АРГОНА

TITLE OPTIMIZATION OF ALLOYING PARAMETERS WITH Al, Fe, Mo FILMS ON THE SAMPLE SURFACE OF ZR ALLOYS UNDER IRRADIATION BY BEAMS OF Ar IONS

Д.А. Сафонов, А.С. Яшин, Н.В. Волков
D.A. Safonov, A.S. Yashin, N.V. Volkov

НИЯУ «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва, Россия

Study of sputtering process influence of the film-substrate system at the near-surface layers modifying of the zirconium alloy (Zr-1% Nb) by ion mixing method under irradiation by a beam of argon ions with a wide energy spectrum.

Известно, что ионная бомбардировка пленок, нанесенных на поверхность массивного образца – подложки позволяет вводить в приповерхностный слой подложки на глубины до единиц мкм. При этом для повышения эффективности внедрения атомов из нанесенных пленок необходимо снижать скорость распыления пленок и стремиться увеличить внедрение атомов в подложку на значительные глубины с концентрациями выше предела растворимости за счет радиационно-стимулированных процессов [1].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния процесса распыления системы «пленка-подложка» при модифицировании приповерхностных слоев сплава циркония Э110 (Zr-1%Nb) в режиме ионного перемешивания под облучением пучком ионов аргона с широким энергетическим спектром.

В качестве образцов для проведения испытаний были выбраны оболочки твэлов диаметром 9,15 мм с толщиной стенок 0,65 мм из сплава циркония Э110. Модифицирование поверхности образцов производилось на установке ИЛУР-03 [2], с разрядной камерой позволяющей облучать цилиндрические образцы радиальным пучком ионов с широким энергетическим спектром (шэс) 0,5-5,0 кэВ, средняя энергия $\langle E \rangle \approx 3,0$ кэВ, доза облучения $(5-10) \times 10^{18}$ ион/см² и три магнетрона, позволяющих напылять тонкие пленки металлов в атмосфере инертного газа при давлении рабочего газа выше 10^{-4} Па.

Для изучения особенностей распыления сплавов циркония под воздействием радиальных пучков аргона при наличии на поверхности мишеней многослойных плёнок было изготовлено четыре основные группы образцов, находящихся в следующих состояниях: в штатном состоянии, шероховатость поверхности

$R_a = 1,75 \pm 0,5$ мкм; полированной внешней поверхностью пучком ионов аргона $R_a = 0,2 \pm 0,1$ мкм; легированной атомами Fe, Fe-Mo, Al, методом ионного перемешивания; ассистированным покрытием (приповерхностный слой легированный атомами методом ионного перемешивания + нанесенное покрытие).

Как известно [3] коэффициент распыления S_p связан с параметрами следующей зависимостью:

$$S_p(E) \approx \frac{\Delta x \times F_q(E)}{\pi^2 U_o}, \quad (1)$$

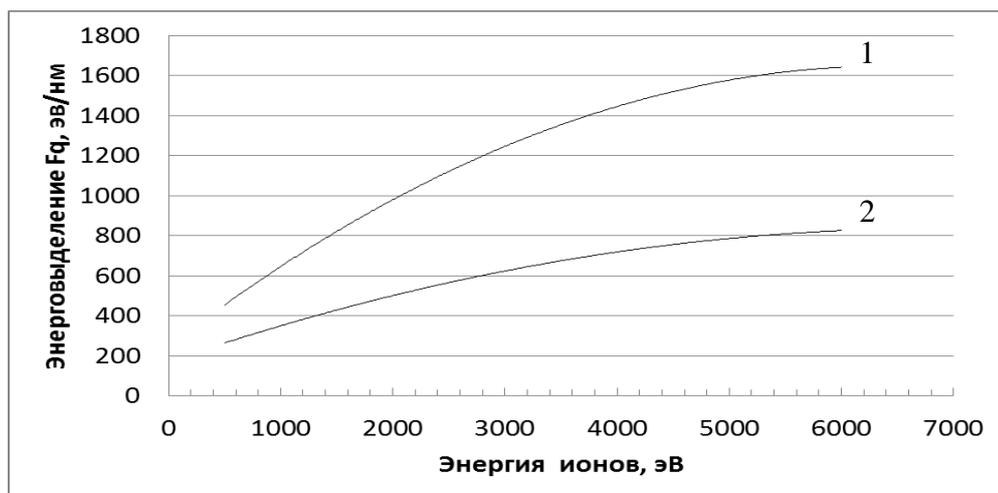
где $F_q(E)$ – энергосвечение в слое материала Δx .

Величина энергосвечения в линейном приближении может быть рассчитана как $F_q(E) \approx \langle E \rangle / \langle x \rangle$, где $\langle x \rangle$ – усредненный пробег ионов и его можно рассчитывать как проективный пробег ионов с энергией E_i в массивной матрице, т.е.

$$R_{pi} \approx \frac{R(E_i)}{1 + 0,36 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1,15}}, \quad \text{и} \quad R(E_i) = \frac{1}{N_o} \int_0^{E_i} \frac{dE}{s_n(E) + s_e(E)} \quad (2 \text{ и } 3)$$

где $R(E_i)$ – полный пробег иона с энергией E_i , $s_n(E)$ – сечение упругого взаимодействия, $s_e(E)$ – сечение неупругого взаимодействия, N_o – атомная плотность материала.

На рис.1 представлены для сравнения вычисленные значения F_q системы «пленка-подложка» Fe-Zr при облучении пучками ионов Ar^+ и He^+ с $\langle E \rangle = 3$ кэВ с широким энергетическим спектром, из которого видно, что энергосвечение F_q при облучении ионами He^+ выше в несколько раз по сравнению с облучением пучками ионов Ar^+ . Так же величина F_q увеличивается с возрастанием атомной массы материала пленки



1 – He^+ , 2 – Ar^+

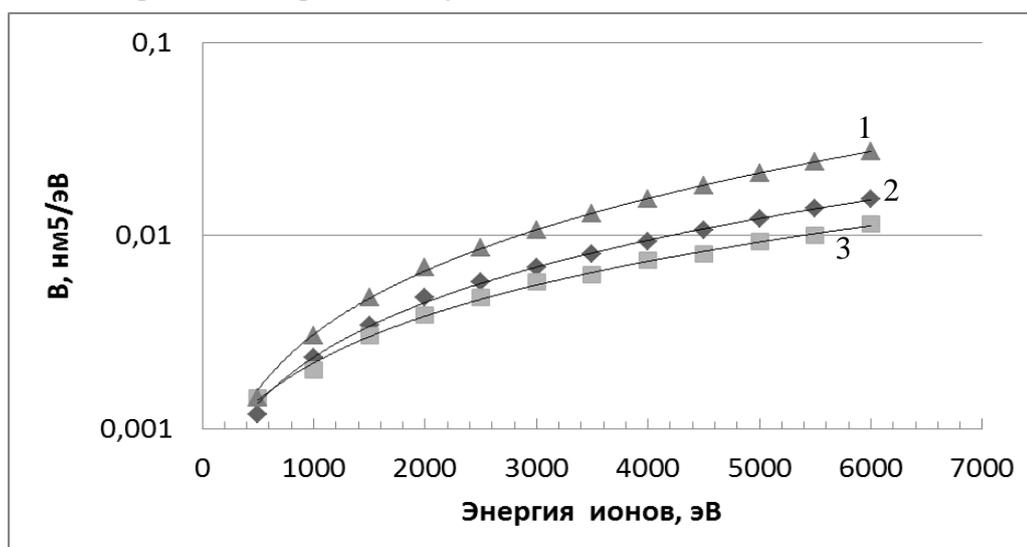
Рис. 1 – Зависимость энергосвечения в цирконии для ПВА Fe при облучении ионами Ar^+ и He^+

В качестве параметра, характеризующего процесс ионного перемешивания был выбран параметр – коэффициент эффективности процесса перемешивания B ($\text{нм}^5/\text{эВ}$) [4], который определялся по следующей формуле:

$$B = \frac{X_m}{\Phi F_q} \quad (3)$$

где X_m – глубина миграции, Φ – доза облучения, F_q – энерговыделение.

На рис. 2 представлены зависимости величины B от энергии ионов Ag^+ . Как видно из рисунка при облучении ионами Ag^+ эффективность ионного перемешивания B увеличивается с уменьшением атомной массы материала пленки, что связано с более эффективной передачей энергии между налетающей частицей и атомом мишени.



1–Al, 2– Fe, 3 –Mo

Рис. 2 – Коэффициент эффективности ионного перемешивания для ПВА Al, Fe, Mo в цирконии при облучении ионами Ag^+

Однако увеличение энергии ионов приводит к росту скорости распыления и, следовательно, общее количество внедренных атомов в матрицу снижается.

В общем случае распределение внедряемых атомов при перемешивании с помощью атомов отдачи можно описывают выражением [5]:

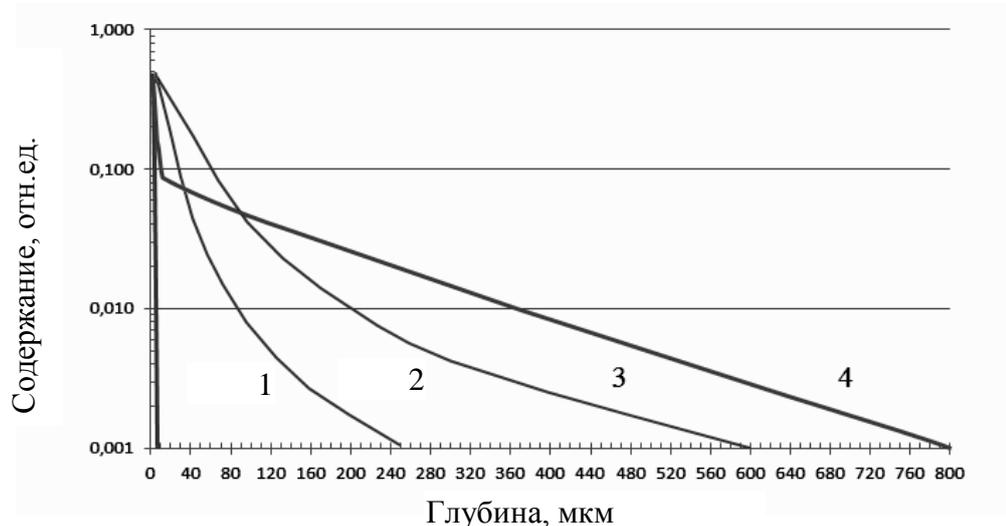
$$C(x) = A \exp(-x/l), \quad (4)$$

где l – длина «затухания», A – параметр внедрения. Параметр l и A равны:

$$l = 0,357 E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad A = 8,7 \cdot 10^7 \Phi \frac{(M_1 + M_2)^2}{4x_t M_1 M_2} \exp\left(-\frac{\text{Ln}(R_p / x_t)^2}{0,51}\right), \quad (5 \text{ и } 6)$$

где E_0 – энергия атома отдачи, R_p – проекционный пробег ПВА в материале, x_t – толщина пленки, Φ – доза облучения.

На рисунке 4 представлены экспериментальные зависимости содержания внедренных атомов Мо в Zr подложку при облучении пучками ионов Ar^+ с широким энергетическим спектром, и кривые, построенные по модели логарифмического затухания.



1 – расчетный профиль $C(x)_{\Sigma}$ для пучка ионов Ar^+ с широким энергетическим спектром; 2,3 – экспериментальные данные, доза облучения $\Phi=2$ и 1×10^{18} ион/см², соответственно; 4 – модель логарифмического затухания

Рис. 3 – Распределение Мо в Zr при облучении пучком Ar^+

Для повышения эффективности проникновения внедряемых атомов и реализации оптимальных условий легирования методом ионного перемешивания при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром может быть увеличение энергии ионов в пучке с одновременным уменьшением приведенной атомной массы пучка, которое реализовано применением комбинированного по составу пучка ионов разных масс, например $He^+ + Ar^+$, в определенном соотношении.

- [1] А.П.Акользин, А.П.Жуков, Кислородная коррозия химических производств. М.: Химия, 1985.
- [2] Б.А.Калин, Н.В.Волков, Р.А.Валиков, А.С.Яшин, ФХОМ. 4 (2016) 5.
- [3] Ф.Ф.Комаров, Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990.
- [4] N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Itikawa, Atom. data nucl. data tabl. 30 (1984) 261.
- [5] L.A.Christel, J.F.Gibbons, S. Mylroie, Nucl. Instr. and Meth. 182-183 (1981) 187.

PROCESS OF RADIATION DEFECTS FORMATION IN INDIUM PHOSPHIDE

E.G. Soboleva, Kuznetsov M.A., V.V. Litvinenko

Department of welding production, Yurga technological institute of Tomsk polytechnic university, Leningradskaya st., 26, 652050, Yurga, Russia, e-mail: sobolevaeno@mail.ru

The aim of the given paper is studying the rates of radiation defects introduction and annealing in the neutral region (NR) and in the space charge region (SCR) of InP n-type as well as building the physical models of these processes with consideration to the dynamics of defects charge state transformations on the base of the obtained data.

A differential characteristic of InP is that, under the room (and probably, below the room) temperature, primary radiation defects are mobile. That's why currently the defects observed in InP after ray treatment at $T \geq 300$ K are considered complex secondary defects. Such characteristics allows applying understanding of that kind of defects when analyzing the experimental data. Due to that when planning experiments on defect formation in InP we expected that, together with controlling rates of defect introduction through changing their charge state, formation of absolutely new defects which have not been observed before, is possible.

To obtain the information about both SCR and NR of indium phosphide we applied samples presenting diodes with Schottky barrier produced from epitaxial films n - InP grown on heavily doped bases using the method of gaseous epitaxy with the concentration of free carriers $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The rates of introduction and other parameters of radiation defects were measured according to the method of deep level transient spectroscopy (DLTS) [1].

The samples were irradiated in γ - reactor facility contour with the intensity of $d\Phi/dt = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ quantum/cm}^2 \cdot \text{s}$. The temperature of the irradiated samples was between 50-70 °C. The integrated flux of γ - quanta was $1,2 \cdot 10^{17} \text{ quantum/cm}^2$. The samples were also irradiated by electrons with the energy of 1 and 4 MeV with pulse accelerator. Intensity of irradiation was chosen so that SCR determined by bias potential did not practically decrease during the pulse of electron stream.

Diodes with Schottky barrier were irradiated with reverse-bias voltage $U = 10$ V and without it ($U = 0$). Bias voltage U_b , determining the depth of the explored area was 4 V (less than 10 V to ensure that only the irradiated SCR is explored).

In the original samples we observed two basic growth electron traps A ($E_C - 0.37$ eV) and B ($E_C - 0.55$ eV) which concentrations were $1.5 \cdot 10^{14}$ and $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ accordingly (Fig. 1, curves 1,1'). After the irradiation with γ - quanta under the room temperature there appeared a

peak under $T = 294$ K (Fig.1a, curve 3; Fig.1b, curve 2') in DLTS spectra together with other radiation induced peaks.

At the same time the filling pulse duration was reduced up to 0.1 ms to make the given peak dominant in relation to peak B. Activation energy of electron thermal emission obtained this way equals (0.62 ± 0.1) eV which corresponds to E10 centers in [2] or E5 in [3]. Comparison of curves 2 (or 3) and 2' to 1 and 1' shows that concentration of E10 centers in SCR is significantly larger than in the neutral region (NR).

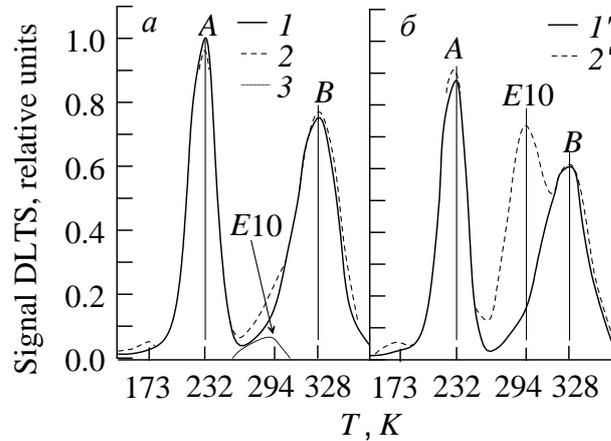


Fig. 1. DLTS spectra of two indium phosphide samples irradiated with γ -quanta, $D = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, time interval $t_1/t_2 = 2/10$ [ms/ms], bias voltage when measuring - 4 V, filling pulse amplitude - 4 V; a: 1 – before irradiation, 2 – after irradiation under $U = 0$, 3 – result of curve 1 subtraction from curve 2 in the peak E10 region; b: 1' – before irradiation, 2' – after irradiation under $U = 10$ V [5].

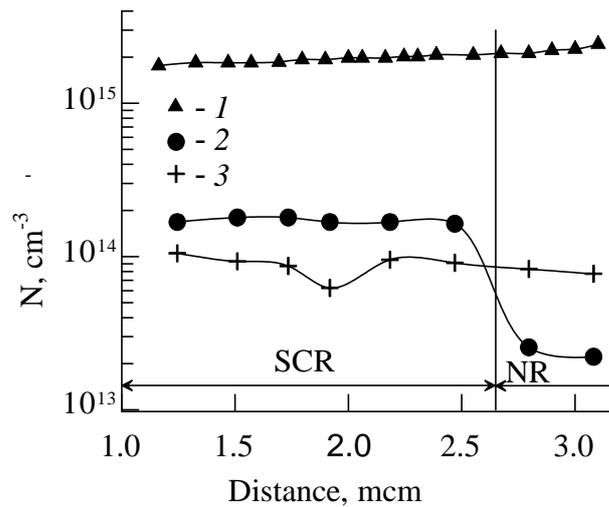


Fig. 2. Distribution profiles of shallow donors (1), E10 centers (2), growth traps B (3) concentration. Irradiation of indium phosphide with γ -quanta under reverse bias voltage $U = 10$ V [5].

The rate of E10 centers introduction in NR equals $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, which corresponds to the data in [2, 4]. In SCR the introduction rate is 8 times higher and equals $1.42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The

rates of E10 center introduction into NR and SCR under electron irradiation of 4 MeV equal 0.13 and 0.78 cm⁻¹, and their relation is 6 which is smaller than under γ – irradiation.

In Fig.2 distribution profiles of E10 centers, shallow donors and growth traps B concentration in the sample irradiated with γ -quanta under reverse bias voltage $U = 10$ V. It is apparent that the profile of defect concentration E10 is stepwise and the rate of these defects introduction does not depend upon the intensity of electric field in SCR (concentration of centers does not change in a significant part of SCR while intensity decreases linearly from the semiconductor surface). The “step” coordinate on the profile equals the SCR border coordinate determined by the voltage of 10 V in the process of irradiation.

In Fig.3 we present dependences of E10 centers concentrations in SCR (curves 1-3) and NR (curves 1'-3') upon the temperature under isodose irradiation of varying intensity. We can see that under low temperatures center concentrations in NR and SCR coincide, then, as temperature increases the concentration in SCR grows abruptly and remains stable in NR.

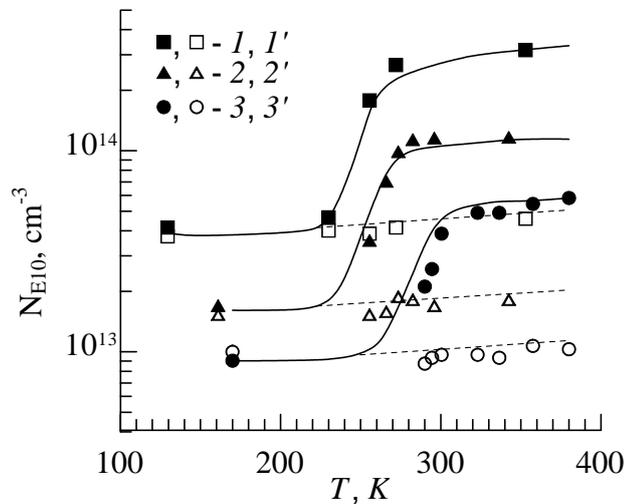


Fig. 3. Experimental (symbols) and calculated (lines) temperature dependences of E10 centre concentrations in NR and SCR of indium phosphide under isodose electron irradiation; the light symbols – NR, the dark ones - SCR; D, cm^{-2} : 1,1' – $1.13 \cdot 10^{15}$ (irradiation time $t_{irr} = 360$ s, $E = 1$ MeV), 2,2' – $4.7 \cdot 10^{14}$ ($t_{irr} = 180$ s, $E = 1$ MeV), 3,3' – $2.4 \cdot 10^{14}$ ($t_{irr} = 7$ s, $E = 4$ MeV); calculation: full curves – for SCR, dashed-line curves – for NR [5].

According to available data [3] center E10 is a complex defect formed under the temperature of 340 K. Due to that the increase of the rate of these centers (secondary defects) introduction as well as the step in E10 distribution profile can be explained both by the effect of the charge states of defects (components of the complex) upon the height of the barrier for complex formation and by the influence of Frenkel pair (FP) upon the probability of dissociation. At the same time the fact that the relations of the rates of E10 centers introduction into NR and SCR decrease as the energy of recoil atoms grows and the fact that

on the curves (Fig.3) there are regions where center concentrations in NR and SCR coincide under low temperatures attests to the last mechanism. Thus, the process of complexes formation is controlled by the process of FP separation and increase of free pair components concentration immediately results in growing concentration of complexes “dopant atom-FP component”.

In Fig.3 the lines (full lines – SCR, dashed lines – NR) show the calculated temperature dependences of complexes introduction for the irradiation times used in our experiments. For the calculations we applied the model in which barrier height depends upon the charge states of FP components and in which the dynamics of their charge states in NR and SCR is taken into account [4]. Increase of E10 concentration can be explained by the dependence of the probability of FP separation in SCR on temperature, for example, within the following model.

So, it has been established that the differences of introduction rates of E10 centers into NR and SCR is not associated with possible difference of potential barriers for secondary defects formation or difference of migration energy of Frenkel pair components in these regions but with different probability of Frenkel pair annihilation.

It has been established that different probability of annihilation is determined by the dynamics of recharge of pair component (components).

References

1. D.V. Lang, Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3023.
2. J. Suski, A. Sibille, J. Bourgoin, Defects in low temperature electron irradiated InP, *Solid State Commun.* 49 (1984) 875.
3. T.I. Kolchenko, V.M. Lomako, S.Ye. Moros, Formation of electron traps in n-InP irradiated by γ -quanta, *Physics and technology of semiconductors.* 21 (1987) 1075.
4. G.F. Karlova, A.V. Gradoboev, Radiation Characteristics of Hall-Sensor on the base of Gallium Arsenide, *International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON): proceedings, Krasnoyarsk, 2013.*
5. E.G. Soboleva, V.V. Litvinenko, T.B. Krit, The Regularities of Radiation Defect Formation at the Interface Metal – n-InP, *International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON): proceedings, Moscow, 2016.*

ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОВЕРХНОСТИ НЕМЕТАЛЛОВ АТОМАМИ ВОДОРОДА

Ю.И. Тюрин¹, Н.Н. Никитенков¹, В.С. Сыпченко¹, Ван Яомин¹, Чжан Хунжу¹,
Л.И. Семкина¹, Т.И. Сигфуссон².

¹Tomsk polytechnic university, 30 Lenin avenue, Tomsk 634004, Russia, tyurin@tpu.ru
²Innovation Center, Arleynir 2–8, 112 Reykjavík, Iceland

The results of a study of the luminescence excited by the interaction of H atoms to the surface of the phosphor ZnS-Tm are given. Detected time-dependent change of ZnS-Tm light intensity over time. An interpretation of this phenomenon, taking into account the acceleration of the surface recombination of hydrogen atoms in the adsorbed layer of vibrationally excited hydrogen molecules on the exchange-associative mechanism. Possible mechanisms of excitation of the electronic states of the surface of solids of the hydrogen atoms discussed.

Введение

Взаимодействие атомов водорода тепловой энергии с поверхностью неметаллов и (или) их изотопов (H, D, T) сопровождается образованием и накоплением на поверхности долгоживущих колебательно-возбужденных состояний H_2^v, HD^v, D_2^v [1]. Скорости перехода внутримолекулярного колебания в колебания молекулы как целого ($\Gamma_{VV} = 10^7 - 10^9 \text{ c}^{-1}$) или диссипации энергии в адсорбционный слой ($\Gamma_{VV} = 10^{10} - 10^{11} \text{ c}^{-1}$) значительно меньше частот колебания легких атомов и внутримолекулярных колебаний $\omega_0 = 10^{13} - 10^{14} \text{ c}^{-1}$ и легкие атомы водорода способны совершить до релаксации несколько сот колебаний. Во вновь образованной колебательно-возбужденной связи возрастают ангармонизм колебаний и поляризация связи [2]. Многоквантовый колебательно-электронный переход возможен при учете ангармонизма связи H-H [3]. Перенос энергии от колебательно-возбужденного состояния H_2^v к центрам свечения твердого тела или локализация её непосредственно в адсорбционном комплексе с последующей излучательной релаксацией, приводит к люминесценции твердого тела. Люминесценция такого рода названа гетерогенной хемилюминесценцией – ГХЛ [4].

Уникальная информация об изменении электронных состояний центров свечения в приповерхностной области получена на основе спектральных измерений при возбуждении ГХЛ_H. В частности, было обнаружено иное (Eu^{3+}), чем в объеме (Eu^{2+}), валентное состояние редкоземельного активатора Eu на поверхности фосфора ZnS–Eu [4,5]. Установлено взаимодействие высокочастотных локальных колебаний адсорбированных частиц (H_2) с электронами центров свечения, расположенных на поверхности фосфоров ZnS–Mn, CaO–Mn [5-6].

2. Техника эксперимента

Развитие люминесцентных методов определения процессов взаимодействия свободных атомов водорода с поверхности твердых тел, доказало высокую чувствительность и малую инерционность разрабатываемых методик [5,7] и позволяет изучить элементарные стадии этих процессов.

Исследования проводили на высоковакуумной (предельный вакуум в системе 10^{-6} Па) автоматизированной установке, подробно описанной в [7]. Использовали газ: H_2 (99,999 %). Свободные атомы водорода получали диссоциацией электрически полученного и очищенного молекулярного водорода в безэлектродной плазме ВЧ разряда. Спектр свечения кристаллофосфора ZnS-Tm определен с помощью спектрометра IHR320, ПЗС матрицы CCD (ALTA U47, Charge-coupled device) и многоканального фотоэлектронного умножителя VSE-FM16 с возможностью работы в режиме счета фотонов.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1 спектр люминофора ZnS-Tm имеет узкие полосы с максимумами 480 нм (возбуждение атомарным водородом), 481,5 нм (возбуждение ртутной лампы (ОУФК-01 (ВД125))) и 807,5 нм, характерные для иона Tm^{3+} , что близко к результатам полученным в [7]. Линия 478 нм выражена существенно ярче, чем полоса 807,5 нм.

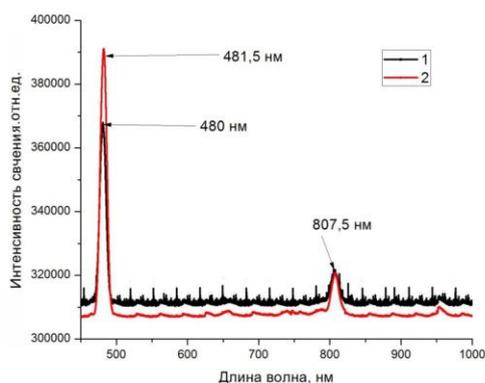


Рис 1. Спектры люминесценции ZnS-Tm: 1-Спектр люминесценции ZnS-Tm, возбуждаемой атомарным водородом при давлении в разрядной трубке $4.1 \cdot 10^{-2}$ торр, степень диссоциации 10%, температура образца 310 К, время регистрации фото 40 с, ширина входной щели монохроматора 0,5 мм; 2- Спектр люминесценции ZnS-Tm возбуждаемой ртутной лампы (ОУФК-01 ВД125) температура образца 310 К, время регистрации 40 с, ширина входной щели монохроматора 0,5 мм

При напуске атомов Н на поверхность ZnS-Tm предварительно очищенную прогревом образца в вакууме $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па при 675 К в течение 2 ч и охлажденную до 310 К наблюдается слабая люминесцентная вспышка свечения (полоса 478 нм) с

последующим ростом интенсивности люминесценции $I(t)$, рис. 2, кривая 2

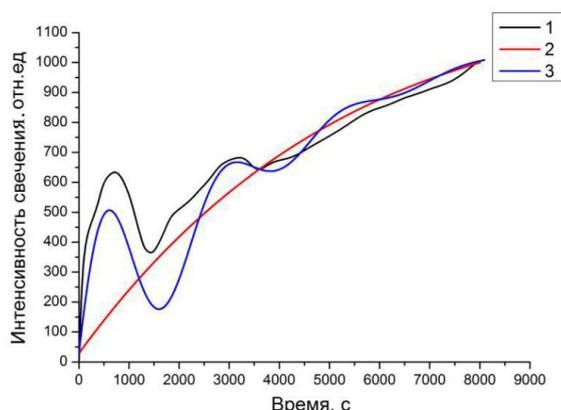


Рис. 1. Кинетическая кривая люминесценции ZnS-Tm в атомарном водороде. Поверхность ZnS-Tm предварительно очищена прогревом образца в вакууме. 1-эксперимент, 2-простейшая аппроксимация кинетической кривой люминесценции модельной зависимостью, аппроксимация кинетической кривой люминесценции с учетом энергообмена в адсорбционном слое. Давление в разрядной трубке $2.2 \cdot 10^{-1}$ торр, температура образца 310 К

Начальный участок кинетической кривой разгорания описывается зависимостью :

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t) = I_\infty \left[(1 - e^{-rt}) + \left(1 + \frac{r}{V_{-3}}\right) r t e^{-rt} \right] = 950 [1 - \exp(-0.00011t) - 1.410^{-4} t \exp(-0.00011t)].$$

Для описания деталей кинетических кривых учтем в механизме возбуждения люминесценции поверхности стимуляцию процесса рекомбинации адсорбированных атомов HL колебательно-возбужденными продуктами реакции – молекулами $H_2^v L$ [8]. Наличие колебательно-возбужденных молекул на поверхности может приводить к распаду $H_2^v L$ на атомы, генерации фононов в твердом теле, обмену колебательной энергией с адсорбционным слоем $H_2^v L + H_2 L \rightarrow H_2^{v-1} L + H_2^{v-1} L$, стимулированной десорбции молекул $H_2^v L \rightarrow H_2^v + L$, неравновесной десорбции атомов $H_2^v L + HL \rightarrow H + L + H_2^{v-1} L$, стимулированной диффузии и рекомбинации атомов HL по механизму Ленгмюра–Хиншеллуда $2HL + H_2^v L \rightarrow H_2^v L + H_2^{v-1} L + L$, порождающей разветвленную цепной реакции рекомбинации процесс типа "взрыва":

Полученная зависимость

$$I(t) = 950 [1 - \exp(-0.00011t) - 1.410^{-4} t \exp(-0.00011t)] + 480 \sin((6.28/2401)t) \exp(-0.000542t); (I - \text{отн. ед.}, t - \text{в с})$$

качественно и количественно не противоречит полученным экспериментальным результатам, рис.1 , кривая 3.

Наиболее эффективными в возбуждении ГХЛ по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (О–Н, С–О, С–Н, Ge–Н и т.п.).

$$K_{dd} = \frac{\sqrt{\pi} \hbar^2 f_{if}}{2m_e \omega_0 \varepsilon_{fi}} \left[\frac{e \bar{\theta} (\varepsilon + 2)}{3 \varepsilon R^3} \dot{\mu}(r_0) \right]^2 \Psi \left(\frac{q}{\varepsilon_{fi}} \right) \exp \left(- \frac{\varepsilon_{fi}}{\hbar \omega_0} P \right) \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{fi});$$

Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения, вызванного релаксацией поляризованной поверхностью водородной связи ($\text{H}^{+\delta} - \text{H}^{-\delta} - \text{L}$), имеем следующие оценки значений величин, входящих в K_{dd} : $f_{if} = 1$ - сила осциллятора на частоте перехода электрона, $\hbar \omega_0 = 0,45$ эВ, $\varepsilon_{fi} = 2,6$ эВ, $q = 2,6$ эВ, $\dot{\mu}(r_0) = 1$ (D/Å), $\varepsilon = 1$, $R = 3$ Å.

Скорость многоквантового колебательно-электронного перехода сравнима со скоростью колебательной релаксации возбужденных молекул H_2 , с передачей энергии в адсорбционный слой, ($\Gamma_{VV} = 10^{10} \text{c}^{-1}$) и многофононной релаксации ($\Gamma_{Vph} = 10^7 - 10^9 \text{c}^{-1}$).

Полученные выражения для K_{dd} показывает, что возбуждение центра свечения происходит неравновесно. Возбуждение имеет активационный характер с энергией активации равной энергии электронного перехода $\varepsilon_{fi} = E_f - E_i$. Стимуляция данного перехода осуществляется не за счет энергии термически равновесных колебаний kT , а неравновесными колебательными квантами возбужденной связи $\frac{\hbar \omega_0}{P}$ (эффективная энергия кванта уменьшена из-за ангармонизма колебаний в P раз).

1. V.P. Grankin, V.Yu. Shalamov, N.K. Uzunoglu, , Chem. Phys. Let..328 (2000) 10.
2. В.Б. Казанский, ЖВХО им. Д.И. Менделеева., 22 (1977) 506.
3. Ю.И. Тюрин, Поверхность. Физ.хим.мех. 9(1986) 115.
4. YuI. Tyurin, Surf. Phys. Chem. Mech. 9 (1986) 115.
5. В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел.М.: Энергоатомиздат, 2003.
6. S.Kh. Shigalugov, Luminescence of Solids Surface Excited in Heterogeneous Reactions with Oxygen and Oxygen-Containing Particles, *Doctoral Sci. (Phys.-Math.) Dissertation*, Tomsk, 2005.
7. В.В. Стыров, В.И. Тютюнников, Неорганические материалы, 28,(1992)2353.
8. Shigalugov SH. ,Izvestiya of Tomsk Polytech. Univ. 308(3) (2005) 57
9. V.P Grankin., V.V. Styrov, Yu I. Tyurin, Journal of Experimental and Theoretical Physics 94(2) (2002) 228.

NANOSTRUCTURED MATERIALS AS MATERIALS FOR COLD CATHODES OF GAS-DISCHARGE DEVICES

R. Khisamov^{*}, K. Nazarov^{*}, Yu. Yumaguzin^{*#} and R. Mulyukov^{*#}

^{*}*Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia, e-mail: r.khisamov@mail.ru;*

[#]*Institute of Physics and Technology of the Bashkir State University, Ufa, Russia*

Nanostructuring of metals and alloys may result to substantial changes in their physical properties. An effective method of obtaining the nanostructure in material with the average grain size about 100 nm is deformation nanostructuring [1,2]. It was earlier shown that the formation of nanostructure reduces the work function of tungsten by 0.8 eV [3]. The work function affects the emission properties of materials, it is an important characteristic of the electron emission cathodes. It is expected that the lowering of the grain size in cathode may increase the efficiency of electronic devices.

Gas-discharge devices, which is implemented by glow gas-discharge the widely used in the practice. They are used as gas-discharge light sources, ion sources, they are an essential part of gas lasers. The cold cathodes, operating on the principle of ion-induced electron emission are the main elements of these devices. In this regard it is interesting to study the influence of nanostructuring of cathode material of the gas discharge device to its emission properties.

In this work, we investigated the influence of nanostructure in the cathode material on the work function and the emission efficiency in gas-discharge device. Pure nickel (99.99%) and aluminum alloy Al-6%Mg were used as metals for investigation. The choice of these materials is due to widely application them as cathode materials: Al-6%Mg - in ion sources, nickel - in neon lamps.

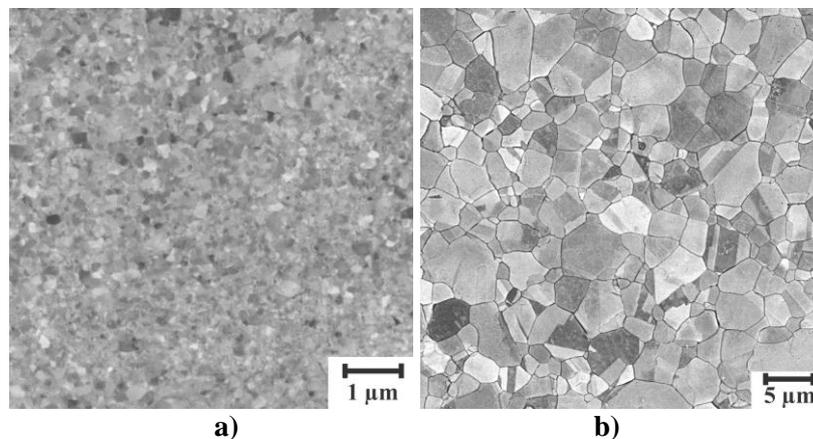


Fig.1. SEM pictures of nickel:
a) nanostructured sample, b) coarse-grained sample

The formation of nanostructure in the samples of nickel and Al-6% Mg with the grain size of 100-200 nm obtained by deformation nanostructuring by means of high pressure torsion (**Fig.1a**). Properties of nanostructured (NS) samples were compared with the properties of coarse-grained (CG) samples. Coarse-grained samples were obtained by annealing of nanostructured samples (**Fig.1b**). All investigated samples were in the form of discs with diameter of 10 mm and thickness of 0.2-0.3 mm.

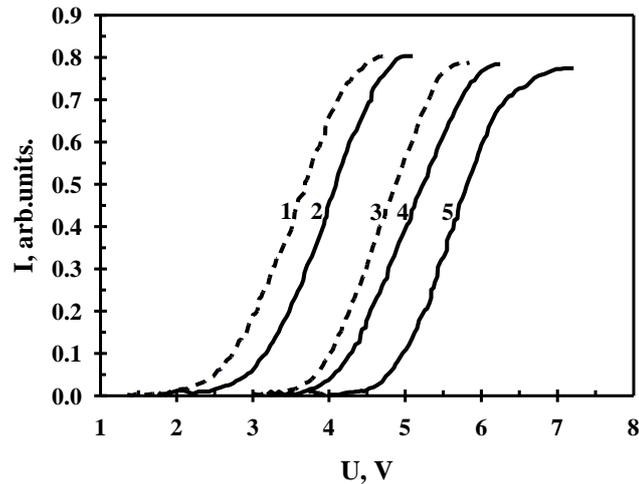


Fig.2. Characteristic curves measured by the Anderson method: *1* – NS Al-6%Mg, *2* – CG Al-6%Mg, *3* – NS nickel, *4* – CG nickel, *5* – platinum (standard)

The work function of the samples was determined by measuring of the contact difference potential by the Anderson method [3,4]. **Fig.2** presents characteristic curves corresponding to samples with different grain sizes outlying from each other along the potential axis. One can see that the curve 1 of the NS Al-6%Mg and curve 3 of the NS Nickel are shifted by 0.4 V and 0.3 V, respectively, in the direction of smaller potential values compared to the curve 2 of CG Al-6%Mg and curve 4 of the CG nickel. The work function of NS Al-6%Mg and NS nickel has decreased by 0.4 eV and 0.3 eV, respectively, compared to CG Al-6%Mg and CG nickel.

The emission efficiency of the samples was determined by measurement of J-V characteristics of glow discharge in gas-discharge lamp. **Fig.3** presents the measurements results of the glow discharge current dependence in gas-discharge lamp on the applied voltage between an anode and cathodes. The current of gas discharge for the cathode of NS nickel (curve 3), for example, at the voltage of 1000 V is about 0.26 mA, while the current of gas discharge for the cathode of CG nickel (curve 4) at the same voltage is about 0.2 mA. The excess of the current of gas discharge for NS nickel relative to the current for CG nickel is $(J_{NS}-J_{CG})/J_{CG}=30\%$. The current of gas discharge for the cathode of NS Al-6%Mg (curve 1) at the voltage of 1000 V is about 0.58 mA, while the current of gas discharge for the cathode of

CG Al-6%Mg (curve 2) at the same voltage is about 0.43 mA. The excess of the current is $(J_{NS}-J_{CG})/J_{CG}=34\%$.

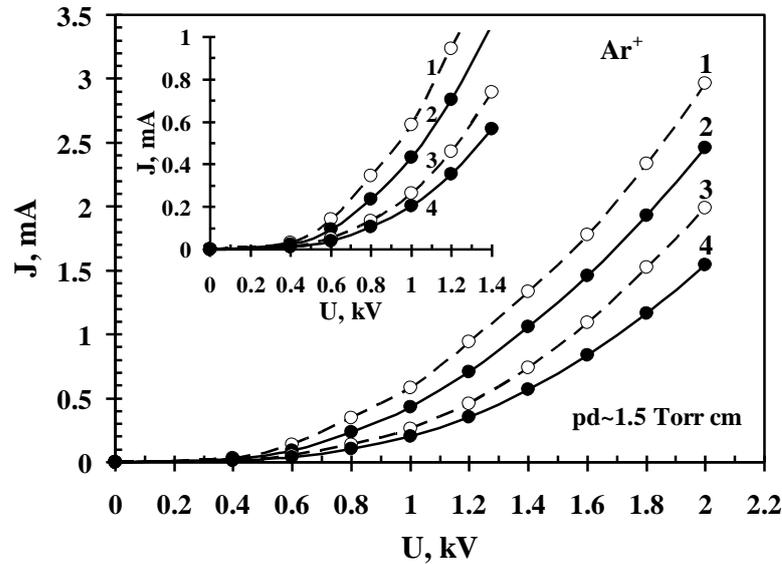


Fig3. J-V characteristics of glow discharge. *1* – NS Al-6%Mg, *2*– CG Al-6%Mg, *3* –NS nickel, *4* – CG nickel

The lowering of work function of nanostructured material and the increasing of the current of gas discharge from nanostructured cathode due to the increased length of the grain boundaries. Owing to the small grain size nanostructured material contains a large length of the grain boundaries. For example, when the grains size is 100 nm, specific length of grain boundaries on the surface is $16 \mu\text{m}^{-1}$. In coarse-grained material, when the grains size is 10 μm , the specific length of the grain boundaries on the surface is $0.16 \mu\text{m}^{-1}$.

Thus, the reduction of work function of nanostructured material as well as the increase of the current of gas discharge from nanostructured material is caused by the small average grain size and the increased specific grain boundary length on the surface of nanostructured material in comparison with that of coarse-grained material. Deformation nanostructuring may become a new method for increasing the emission efficiency of cathode materials.

1. A.A.Nazarov, R.R.Mulyukov, Handbook of NanoScience, Engineering and Technology, CRC Press Boca Raton, (2002) 22-1-22-41.
2. R.R.Mulyukov, Severe plastic deformation: toward bulk production of nanostructured materials, New York: Nova science publ., (2006) 183.
3. R.R.Mulyukov, JVST B. 24 (2006) 1061.
4. P.A.Anderson, Phys Rev, 88, (1952) 655.

Секция 4. Имплантация ионов и модификация поверхности

Section 4. Ion implantation and surface modification

LOW-ENERGY ION BEAM MANIPULATION OF 2D MATERIALS—FROM IMPLANTATION TO AMORPHIZATION

J. Kotakoski

*University of Vienna, Faculty of Physics, 1090 Vienna, Austria,
e-mail: jani.kotakoski@univie.ac.at*

The research field of two-dimensional (2D) materials was launched now already more than a decade ago with the pioneering work of Geim and Novoselov [1]. Graphene, made famous by its extraordinary mechanical [2] and electronic properties [3], is the best known example from this material class. However, there are also other members providing one with a wide variety of properties. Mono-layer transition metal dichalcogenides (TMDs) and hexagonal boron nitride (h-BN) were among the first to be discovered, before the more recent discoveries such as silicene, germanene, phosphorene (black phosphorus) and others. Many more materials have been suggested theoretically.

One of the reasons behind the growing interest in 2D materials is their limited third dimension, which in some cases (e.g., graphene, h-BN) contains just one atom and even in the ‘thicker’ materials is limited to just three atoms. The limited dimensionality leads to quantum confinement, giving rise to non-conventional phenomena arising from quantum mechanics. Due to the limited thickness, 2D materials also expose all of their atoms for external manipulation through electronic and magnetic fields as well as chemical and physical means. In this presentation, I will discuss how ion irradiation can be used to tailor the atomic structure of 2D materials in a well-controlled manner, concentrating specifically on low-energy ions and mainly on graphene as the example material.

Ion irradiation allows detailed control over most of the properties of the material, ranging from charge carrier concentrations and local electronic density of states to chemical reactivity as well as thermal and mechanical properties. Although it might appear that the often harsh method of accelerating particles towards target materials is ill-suited for the precise manipulation of membranes just one or a few atoms thick, preliminary studies by us and others show that this idea is indeed feasible and does not necessarily result in destruction of the material.

One manipulation method directly from the book of conventional semiconductor technology is heteroatom doping. In the case of graphene, the natural dopants are boron and nitrogen atoms, because they are of similar size to carbon and possess one electron less and more, respectively. Nitrogen-doped graphene can be grown with the chemical vapor

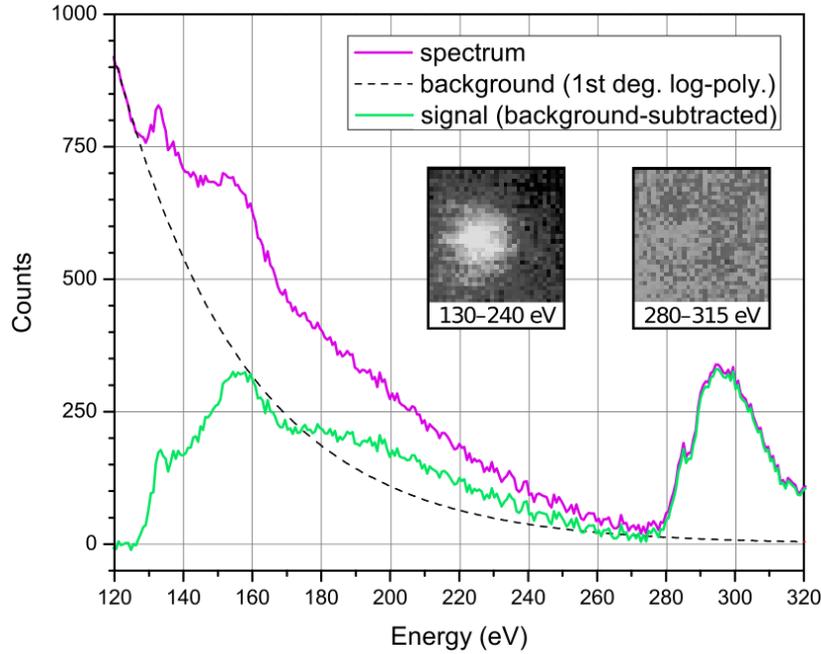


Figure 1: Electron energy loss spectrum averaged from 17×17 pixels over a substitutional P dopant in graphene, implanted via 30 eV ion irradiation, shown in the overlaid spectrum map (energy windows from 130–240 eV and 280–315 eV for the P L and C K -edges, respectively). From Ref. [10].

deposition method introducing N-containing molecules in the feedstock [4]. However, B-doping of graphene has turned out to be more challenging (although some successes have been reported, e.g., in Refs. [5,6]). Ion irradiation is an alternative and often preferred way to introduce dopants into a material. The advantages of ion irradiation over introducing the dopants during growth is that this method avoids segregation of the dopant atoms, does not affect the growth process and should allow higher concentrations than what is possible during the growth.

According to our early computational work [7], the ideal irradiation energy in graphene is in the range of 20–100 eV, dictated to this range by the displacement threshold energy in graphene, for which we have measured the hitherto most accurate estimate of 21.14 eV [8]. Using our simulation work as guidance, Bangert and co-workers recently successfully carried out both N- and B-implantation [9]. Even more recently, we have succeeded in implanting phosphorus atoms into graphene [10] using 30 eV ion irradiation (see Figure 1), expanding the playing field beyond nitrogen and boron.

Unlike controlled atomic substitutions in materials, which are challenging for such delicate samples as 2D materials, it is relatively easy to introduce disorder using energetic particles. It has been understood for a long time that a controlled rearrangement of the atoms

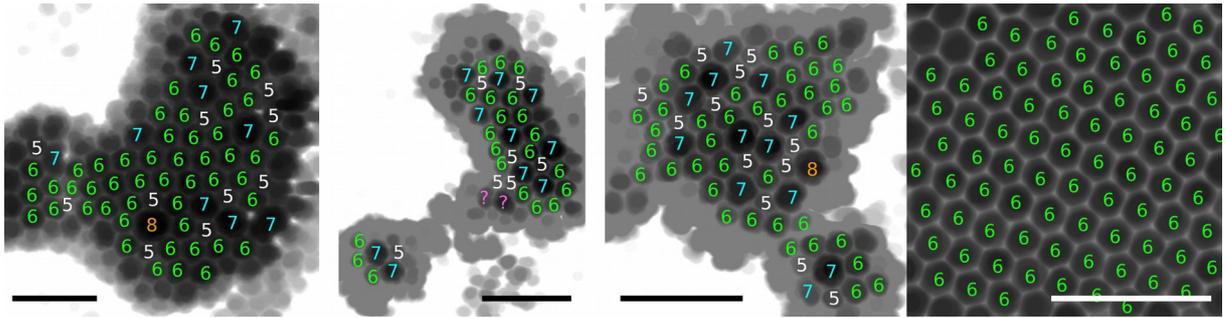


Figure 2: Example scanning transmission electron microscopy images from three graphene areas amorphized via Ga⁺ focused ion beam treatment at 35 keV and a pristine area. A deconvolution with the electron beam profile, modeled as a sum of two Gaussians, has been applied, followed by a Gaussian blur and the application of a minimum filter with a radius of 10 pixels to enhance the visibility of the nonhexagonal rings. The size of each ring marked on top of the rings. The bright areas around the atomically thin structures are covered by hydrocarbon contamination. All scale bars are 1 nm. From Ref. [13].

in graphene from the honeycomb pattern into other structures will affect the electronic properties of the material and increase its chemical reactivity. However, experimental studies on the properties of disordered free-standing graphene membranes have remained rare, presumably due to the challenges related to achieving controlled defect creation and amorphization. In fact, most studies of defected graphene have been carried out on substrates, where it is nearly impossible to distinguish the substrate effects from those of the thin membrane on top of it. Moreover, the defects have been often created with particle irradiation at energies where the manipulated structure was rather the interface between graphene and the substrate than graphene itself.

In our research, we concentrate exclusively on manipulating suspended mono-layer graphene through electron and ion irradiation and analyzing the resulting changes through atomic-resolution transmission electron microscopy. Interestingly, it turns out that even when disorder in graphene is pushed to its fundamental limit and the membrane is completely amorphized, as we have done using both electron [11,12] and ion irradiation (Figure 2) [13], the out-of-plane distortions are limited to local height changes and the material remains overall two-dimensional, which allows the introduction of different levels of disorder for studying in detail its effects on the material properties.

Ion irradiation has clearly started to gain traction as a method for the manipulation of 2D materials over the past few years. While the method has great promise, as outlined briefly with the examples presented above, some challenges remain to be solved before it can be established as the go-to method for tailoring these exciting materials. For examples, graphene

samples are well-known to be notoriously dirty due to the easily absorbed hydrocarbon contamination that quickly covers graphene in ambient conditions. This situation is further worsened through carbon deposition in most irradiation setups, that both hides the effects of the irradiation and effectively establishes a buffer layer that prevents low-energy ions from ever reaching the actual sample during the irradiation. Ways to overcome these issues will also be outlined in this presentation.

1. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V. & Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451–3 (2005).
2. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–8 (2008).
3. Castro Neto, A., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K. & Geim, A. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys* **81**, 109–162 (2009).
4. Wei, D. *et al.* Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett* **9**, 1752–1758 (2009).
5. Liu, Y. *et al.* Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes. *Nat. Commun.* **7**, 10921 (2016).
6. Panchakarla, L. S. *et al.* Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv. Mater.* **21**, 4726–4730 (2009).
7. Åhlgren, E., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. Atomistic simulations of the implantation of low-energy boron and nitrogen ions into graphene. *Phys Rev B* **83**, 115424 (2011).
8. Susi, T., Hofer, C., Argentero, G., Leuthner, G. T., Pennycook, T. J., Mangler, C., Meyer, J. C. & Kotakoski, J. Isotope analysis in the transmission electron microscope. *Nat. Comm* **7**, 13040 (2016).
9. Bangert, U. *et al.* Ion implantation of graphene - towards IC compatible technologies. *Nano Lett.* **13**, 4902–4907 (2013).
10. Susi, T., Hardcastle, T. P., Hofsäss, H., Mittelberger, A., Pennycook, T. J., Mangler, C., Drummond-Brydson, R., Scott, A. J., Meyer, J. C. & Kotakoski, J. Single-atom spectroscopy of phosphorus dopants implanted into graphene. *2D Mater.* **4**, 021013 (2017).
11. Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Kaiser, U. & Meyer, J. C. From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon. *Phys Rev Lett* **106**, 105505 (2011).
12. Eder, F. R., Kotakoski, J., Kaiser, U. & Meyer, J. C. A journey from order to disorder — Atom by atom transformation from graphene to a 2D carbon glass. *Sci. Rep.* **4**, 4060 (2014).
13. Kotakoski, J., Brand, C., Lilach, Y., Cheshnovsky, O., Mangler, C., Arndt, M. & Meyer, J. C. Toward two-dimensional all-carbon heterostructures via ion beam patterning of single-layer graphene. *Nano Lett.* **15**, 5944–5949 (2015).

IMPROVED RADIATION RESISTANCE IN EQUIATOMIC MULTICOMPONENT SINGLE PHASE ALLOYS

F. Djurabekova^{1,4*}, F. Granberg¹, S. Zhang², K. Nordlund^{1,4}, W. J. Weber³, and Y. Zhang³

¹*Department of Physics, University of Helsinki, Finland*

²*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou, China*

³*Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, USA*

⁴*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoye sh. 31, 115409 Moscow, Russia*

The conventional metals are well-ordered crystal structures, with additional elements mixed in at small concentrations. A conceptually new way of making to mix numerous (three to seven) different types of metal atoms at completely random positions in equal concentrations, while still retaining a single crystalline phase. In these, so called equiatomic or high-entropy alloys, the atoms are thus completely disordered in position.

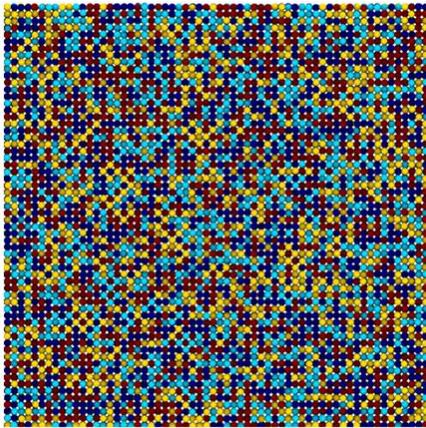


Fig.1 Single phase concentrated 5-element alloy with randomly ordered species.

Even though a metal with high degrees of disorder like high-entropy alloys might not at first appear like a good candidate to avoid radiation-induced disorder, however, it can be seen the other way around: the high level of disorder may in fact prevent the disorder level from increasing. Combining simulations and experiments we have recently shown [1,2] that atom-level disorder in NiFe and NiCoCr alloys, compared to elemental Ni, indeed lead to a substantial reduction of damage accumulation under prolonged irradiation. The random arrangement of multiple elemental species lead to unique site-to-site lattice distortions, that slow down

the motion of extended defects, known as dislocation formed by the irradiation. This, in turn, lead to slower growth of large dislocation loops, which are the dominant form of radiation damage in metals at high doses. The examples of damage buildup in Ni and NiCoCr after the same irradiation dose of 0.3 dpa are shown in Fig.2. These simulations were performed by running 5keV recoil cascades in started at random positions within the simulation box. The

cascade was allowed to develop for 300 ps with the border cooling only, and after that, the excess of energy was scaled down to the room temperature by applying the Berendsen thermostat to all atoms in the box. The details of the simulations can be found in [1,3]. Here one can see the large dislocation loops in Ni absorbing smaller dislocation formations, while the population of small dislocation loops is almost intact in NiCoCr. Understanding of alloying effects on modified energy landscapes in such chemically disordered single-phase alloys will allow prediction of radiation-tolerance alloys for next-generation nuclear reactors and other high-radiation environments.

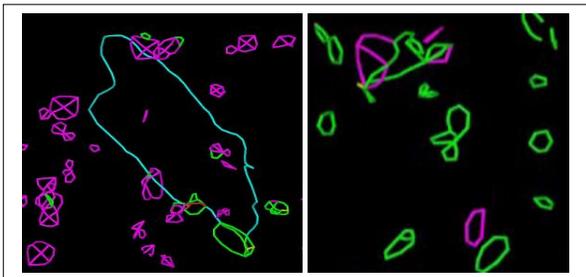


Fig. 2 Damage buildup in pure Ni (left) and NiCoCr (right) after 0.3 dpa irradiation dose.

The analysis also revealed that alloying effects on significant reduction of dislocation mobility is generic, and not specific to the current choice of materials or number of elements in the system. The large improvement from Ni to NiCoCr demonstrates that a reduction will depend on material choice, and suggests that there may be alloys with even larger damage reduction than

the currently observed one – especially in more chemically disordered alloys with increasing number of principal elements at significant concentrations, where the number of possible

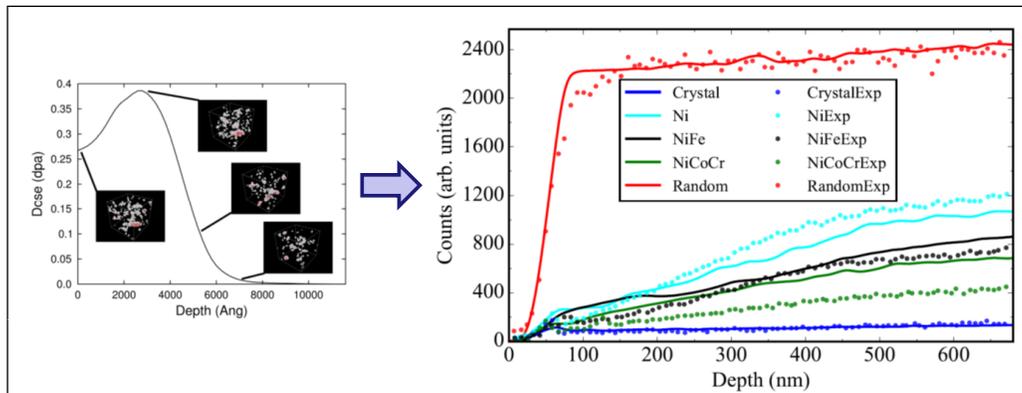


Fig.3 Simulation cells are subsequently selected to correspond to the damage level generated by irradiated ions along the path. The sequence is selected as shown in the diagram to the left. This way a sample of experimental size can be reconstructed. The comparison of RBS/C spectra from an experiment samples and corresponding simulation models, reconstructed from molecular dynamics simulations, shows a very good agreement without use of any fitting parameters. For more details see [5].

element combinations and alloy compositions are practically limitless.

To enable the direct comparison of simulation results with experiment, we developed a new method using binary collision approximation to simulate the Rutherford backscattering spectra in channeling conditions (RBS/C) from molecular dynamics atom coordinates of irradiated cells [4]. In this approach, a simulation of damage buildup in a single simulation cell was used to select the frames at the time when the irradiation dose reached the value corresponding to the damage depth profile in experimental samples (see Fig.3 to the left). Built on top of each other, these frames form a single sample with the damage distribution depth profile close to the one observed in the experiment. The approach allows comparing experimental and simulated RBS/C signals as a function of depth without fitting parameters. The simulated RBS/C spectra of irradiated Ni and concentrated solid solution alloys (CSAs, NiFe and NiCoCr) show a good agreement with the experimental results. We also conclude that the good agreement indicates the damage evolution under damage overlap conditions in Ni and CSAs at room temperature is dominated by defect recombination and migration induced by irradiation rather than activated thermally.

References:

- [1] F. Granberg, K. Nordlund, M. W. Ullah, Ke Jin, Chenyang Lu, Hongbin Bei, Lumin Wang, F. Djurabekova, W. J. Weber, and Y. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **116** (2016) 13.
- [2] *New Scientist*, March 2016, <https://www.newscientist.com/article/2081605-new-alloys-could-lead-to-next-generation-of-nuke-plant-metals/>.
- [3] E. Levo, F. Granberg, C. Fridlund, K. Nordlund, F. Djurabekova, *Journal of Nuclear Materials* (2017), in press
- [4] S.Zhang, K. Nordlund, F.DjurabekovaY.Zhang, G.Velisa, T.S. Wang, *Phys. Rev.* E94 (2013) 043319
- [5] S.Zhang, K. Nordlund, F.Djurabekova, F.Granberg, Y.Zhang, T.S. Wang, *Materials Research Letters* (2017), in press

**ИСТОЧНИКИ ИОНОВ НА ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ ИОННО-
ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

**NOVEL ION-BEAM SOURCES BASED ON ADVANCED ION-CONDUCTIVE
MATERIALS FOR ANALYTICAL AND TECHNOLOGICAL APPLICATION**

А.Б. Толстогузов^{1,2}, С.Ф. Белых³, Г.П. Гололобов¹, В.С. Гуров¹, А.А. Лозован³,
Д.В. Суворов¹, А.И. Таганов¹, D.J. Fu⁴, O.M.N.D.Teodoro²

A.B. Tolstogouзов, S.F. Belykh, G. P. Gololobov, V.S. Gurov, A.A. Lozovan, D.V. Suvorov,
A.I. Taganov, D.J. Fu⁴, O.M.N.D.Teodoro²

¹ *Рязанский государственный радиотехнический университет, Гагарина 59/1,*

390005 Рязань, Российская Федерация, E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

² *Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de
Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*

³ *МАИ – Московский авиационный институт (Национальный исследовательский
университет), Оршанская 3, 109383 Москва, Российская Федерация*

⁴ *Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Materials of Ministry of Education and
Accelerator Laboratory, School of Physics and Technology, Wuhan University,*

430072 Wuhan, China

We report the recent development and state-of-the-art of ion-beam sources used advanced ion-conductive materials - room-temperature ionic liquids and superionic solid electrolytes as working substances. An application of such sources in miniaturized electrostatic rocket engines (thrusters) and focused ion-beam systems for technological processing and microprobe analysis is discussed.

В докладе рассматриваются тенденции развития, конструктивные особенности, режимы работы и технология изготовления ионных источников на основе перспективных ионно-проводящих материалов – низкотемпературных ионных жидкостей и твердых электролитов с быстрым ионным транспортом. Основными областями применения таких источников являются модификация поверхности, включая технологическую обработку материалов и структур в микро- и нанометровом диапазонах, ионно-зондовый анализ методом масс-спектрометрии вторичных ионов и аэрокосмические технологии, где они могут использоваться в качестве эмиттеров в электростатических ионных двигателях, предназначенных для управления спутниками и малоразмерными космическими аппаратами после их отделения от ракеты-носителя.

К ионным жидкостям, в широком смысле этого понятия, могут быть отнесены любые расплавы солей, например, хлорид натрия при температуре выше 800 °С. Наибольший интерес представляют расплавы органических солей с температурой плавления ниже 100 °С – низкотемпературные ионные жидкости [1], которые в нашем докладе будут именоваться просто ионными жидкостями (ИЖ). Как правило, в состав ионных жидкостей входит сложный объёмный органический катион, а анион может

быть, как неорганическим, так и органическим. Сейчас известно более 5000 различных ионных жидкостей, синтез новых соединений успешно продолжается. ИЖ широко используются в качестве растворителей в «зеленой» химии, в топливных элементах, аккумуляторах и т.д.

Названия, сокращённые обозначения, химические формулы и молекулярные массы ионных жидкостей, используемых в ионных источниках, приведены в таблице.

Таблица

Ионные жидкости, которые используются в современных ионных источниках

<i>Ионная жидкость</i>	<i>Сокращенное обозначение</i>	<i>Химическая формула и молекулярная масса (Да)</i>
1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат	[emim] ⁺ [BF ₄] ⁻	C ₆ H ₁₁ N ₂ BF ₄ 197.98
1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид	[emim] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₄ S ₂ F ₆ 391.31
1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид	[bmim] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ S ₂ F ₆ 419.36
1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат	[bmim] ⁺ [PF ₆] ⁻	C ₈ H ₁₅ N ₂ PF ₆ 284.18

С точки зрения конструкции и принципов работы, наиболее близкими к ионным источникам с ионными жидкостями (ИИИЖ) являются жидкометаллические ионные источники (ЖМИИ). Схематическое изображение точечного (игольчатого) источника ионов с ионной жидкостью приведено на рис.1. Помимо точечных ИИИЖ также используются капиллярные, линейные щелевые и матричные источники. Детальное описание различных конструкций ИИИЖ, особенностей их работы и технологии изготовления можно найти в обзоре [2].

Перечислим основные преимущества источников на ионных жидкостях по сравнению с жидкими металлами. ИИИЖ способны генерировать пучки как положительно, так и отрицательно заряженных ионов с различной массой в диапазоне 3-5 кДа. ЖМИИ принципиально не могут создавать отрицательные ионные пучки, а масса даже очень тяжёлых металлических кластерных ионов, например, Bi₇⁺, не превышает 1.5 кДа. Рабочее напряжение у ИИИЖ ниже, чем у ЖМИИ из-за более низкого поверхностного натяжения ионных жидкостей. Также отпадает необходимость в нагреве ионных жидкостей, без которого нельзя обойтись в случае жидких металлов и

сплавов. Эти преимущества особенно важны для космических аппаратов с ограниченными бортовыми ресурсами.

Применение ИИИЖ для модификации поверхности позволяет проводить локальное химическое травление материалов без напуска активных газов, т.к. пучки первичных ионов ИЖ уже содержат соединения хлора, фтора и кислорода. Использование тяжёлых кластерных ионов с отрицательным зарядом минимизирует эффект зарядки поверхности, поэтому отпадает необходимость в дополнительном источнике электронов для нейтрализации этого заряда.

ИИИЖ могут использоваться в электростатических ионных двигателях для миниатюрных спутников в формате CubeSat, базовая ячейка которых представляет собой каркас с размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$. Общий вес спутника не превышает 1.33 кг.

На высоте 600-700 км от поверхности Земли сила сопротивления воздуха составляет примерно 0.15 микроньютонов, поэтому для автономного маневрирования на такой орбите спутник должен иметь двигатель с силой тяги в несколько десятков мкН. Для обеспечения такой силы тяги было предложено создавать из точечных ИИИЖ упорядоченные

структуры (матрицы или чипы). Плотность конических эмиттеров в одиночной ячейке матричного источника может достигать 500 см^{-2} , а в качестве рабочего вещества используются ионные жидкости $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ и $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Было показано [3], что при ускоряющем напряжении 1-2 кВ отдельная матрица размерами $1.22 \times 1.22 \text{ см}^2$ способна вырабатывать ток до 400 мкА. Сила тяги при этом составляла 10-20 мкН, а удельный импульс достигал 3000 с.

Разработка источников ионов с ионными жидкостями, получившими образное название «жидкой плазмы или плазмы в бутылке», началась около 10 лет назад. Однако, несмотря на столь короткую историю, они уже сейчас способны конкурировать с газовыми и жидкометаллическими источниками, особенно при создании электростатических ракетных двигателей.

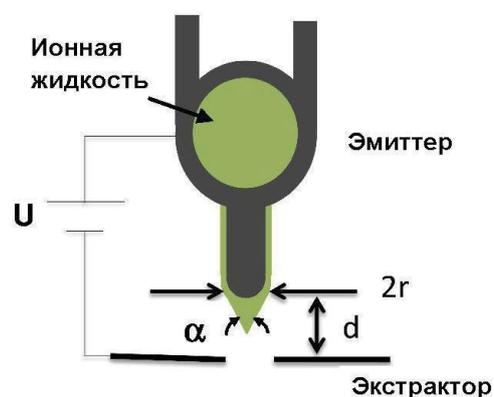


Рис. 1. Точечный источник ионов с ионной жидкостью: U – вытягивающее напряжение, r – радиус иглы-эмиттера, d – расстояние до заземленного электрода-экстрактора, α – угол при вершине конуса Тейлора.

Разработка источников ионов с суперионными твердыми электролитами (ИИСТЭ) находится на начальной стадии. Число ионов, которое можно получить в таком ионном источнике с единицы объема рабочего вещества больше, чем в ИИИЖ из-за более высокой концентрации мобильных ионов в твердом электролите по сравнению с ионной жидкостью. ИИСТЭ характеризуются более высокой механической прочностью и стабильностью работы, чем матричные ионные источники с низкотемпературной ионной жидкостью.

Нами был разработан и испытан опытный образец точечного источника ионов Ag^+ на основе твердого электролита с быстрым ионным транспортом RbAg_4I_5 . Конструкция этого источника была запатентована [4], технология его изготовления и результаты испытаний опубликованы в [5]. Принцип действия источника иллюстрирует рис. 2. Источник состоит из иглы (Ag reservoir) диаметром 1.5 мм,

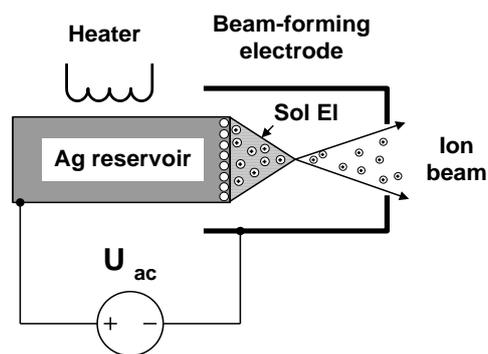


Рис. 2. Источник ионов Ag^+ с иглой-резервуаром, покрытой пленкой твердого электролита RbAg_4I_5 .

на острие которой методом импульсного лазерного осаждения нанесена пленка кристаллического электролита (Sol EI) толщиной около 1 мкм. Показано, что при ускоряющем напряжении 10 кВ (U_{ac}) и рабочей температуре 195 °С, которая обеспечивается внешним нагревателем (Heater), источник способен генерировать ионный ток величиной несколько сотен пА в течение нескольких дней. Максимальное значение тока составляло 25-50 нА, и этот ток более, чем на 99% состоял из положительных ионов серебра. Основным механизмом эмиссии ионов в ИИСТЭ является поленое испарение (десорбция) ионов с поверхности пленки электролита при температурах ниже порога термоионной эмиссии и напряженности электрического поля меньше, чем у обычных полевых эмиттеров. При этом пленка твердого электролита выполняет роль транспортной системы, в которой эмитированные ионы серебра постоянно замещаются ионами серебра, поступающими из резервуара. Отдельные точечные источники могут быть собраны в матрицу, что позволит увеличить силу тяги ионного двигателя.

[1] T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071.

[2] А.Б. Толстогузов, С.Ф. Белых, В.С. Гуров, А.А. Лозован, А.И. Таганов, О.М.Н.Д. Teodoro, А.А. Трубицын, С.П. Ченакин, ПТЭ №1 (2015) 5.

[3] D.G. Courtney, H.Q. Li, P. Losano, J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 485203.

[4] А.Б. Толстогузов, А.А. Дягилев, Патент на полезную модель RU 165683, 19.04. 2016.

[5] A. Tolstogousov, H. Aguas, R. Ayouchi, S.F. Belykh, F. Fernandes, G.P. Gololobov, A.M.C. Moutinho, R. Schwarz, D.V. Suvorov, O.M.N.D. Teodoro, Vacuum 131 (2016) 252.

EUROPIUM DOPING OF Ga₂O₃ BY ION IMPLANTATION

K. Lorenz¹, M. Peres¹, E. Alves¹, E. Nogales², B. Méndez², X. Biquard³, E. G. Villora⁴,
K. Shimamura⁴

1. IPFN, Instituto Superior Técnico, Campus Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, P-2695-066 Bobadela LRS, Portugal

2. Dpto. Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

3. CEA, Grenoble, France

4. National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

Ga₂O₃ bulk crystals have been implanted with Europium ions to fluences ranging from 1×10^{13} to 4×10^{15} at/cm². The damage build-up and lattice site location of Eu was assessed by Rutherford Backscattering Spectrometry in the channelling mode (RBS/C). RBS/C results suggest a mixture of defect clusters and extended defects such as dislocations. Implantation defects are efficiently removed during rapid thermal annealing at ~1100 °C and RE ions are optically activated. However, extended defects still remain. Eu ions reside mainly on random lattice sites and higher annealing temperatures lead to the diffusion of Eu towards the surface. Implantation at elevated temperature considerably reduces implantation damage and promotes the incorporation of Eu on substitutional sites and in the optically active 3+ charge state.

Introduction

Ga₂O₃, is an emerging wide band gap semiconductor. With its 4.8 eV band gap it is a promising material for photonic devices working in the visible and ultraviolet spectral region, as transparent conductive oxide as well as for gas sensing, among many other applications [1,2,3]. Doping Ga₂O₃ with optically active rare earth (RE) ions may extend these functionalities taking advantage of the sharp and mostly temperature stable RE emission lines. Eu-doped Ga₂O₃ has been studied as phosphor material due to the intense red intra-4f⁶ transitions of the Eu³⁺ ions [4]. REs incorporation into single crystals during growth is a challenging task due to low solubility limits. Ion implantation is a powerful technique to incorporate dopants in a reproducible way, with easy lateral patterning and allowing overcoming solubility limits. Ion implantation was successful for the doping and optical functionalization of Ga₂O₃ NWs with Er, Eu and Gd ions [5,6,7]. However, implantation effects in bulk Ga₂O₃ were only addressed in very few studies [8,9].

In this work, Ga₂O₃ single crystals were implanted with Eu ions. Implantation damage formation and its removal by rapid thermal annealing (RTA) was studied by Rutherford Backscattering Spectrometry and channeling (RBS/C). Although for room temperature implantation Eu is not incorporated in substitutional lattice sites and diffuses towards the surface for annealing at 1100 °C, optical activation of Eu³⁺ is achieved. Implantation at elevated temperatures promotes substitutional incorporation of Eu and yields improved optical activation of the Eu³⁺ ions [8,10].

Experimental Details

β-Ga₂O₃ bulk single crystals were grown using the floating zone technique in a set-up equipped with four halogen lamps and the corresponding ellipsoidal mirrors. Growth details have been reported previously [11]. The crystals were cleaved on the (1 0 0) plane, and subsequently cut into ~5×5 mm² samples. 300 keV Europium implantation has been performed at different temperatures from room temperature (RT) to 1000 °C and to fluences from 1×10¹³ at/cm² to 4×10¹⁵ at/cm². Post-implant rapid thermal annealing (RTA) was performed for 30 s in an ANNEALSYS halogen lamp rapid thermal processor in flowing Argon gas at temperatures from 500 to 1200 °C.

RBS/C was performed using a 2 MeV He⁺ beam and a PIN diode detector at 160° backscattering angle as well as a Si surface barrier detector at 140°. Aligned spectra were taken along the <201> direction, normal to the surface, and analyzed using the two-beam approximation to take into account dechannelling and correctly extract defect profiles from RBS/C data.

The optical properties of the samples were assessed by RT cathodoluminescence (CL) spectroscopy in a Hitachi S2500 scanning electron microscope (SEM).

The charge state of implanted Eu was determined by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) measurements collected at RT in fluorescence mode at the Eu LIII edge at the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble, France.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the defect profiles for implantation at RT to several ion fluences. These profiles were extracted from RBS/C spectra using a two-beam model which separates direct backscattering from the yield caused by dechannelling of the analyzing beam [9]. For low fluences, the measured defect profile corresponds well to the vacancy distribution estimated using the Monte Carlo code SRIM [12]. For higher fluences, the measured defect profiles reach deeper into the sample bulk and their shape differs significantly from the simulation suggesting defect mobility. Close to the surface the fraction of displaced atoms reaches 100%. This is commonly interpreted as amorphisation of the crystal. However, a recent RBS/C study of implantation in Ga_2O_3 with a different surface orientation revealed a saturation of defect concentration below the amorphisation level which may rather suggest the formation of another crystalline phase [9].

Annealing effectively reduces implantation damage and optically activates the Eu^{3+} ions as can be observed in the RT CL spectra shown in Fig. 2 for the sample implanted to the highest fluence of $4 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ and annealed at various temperatures.

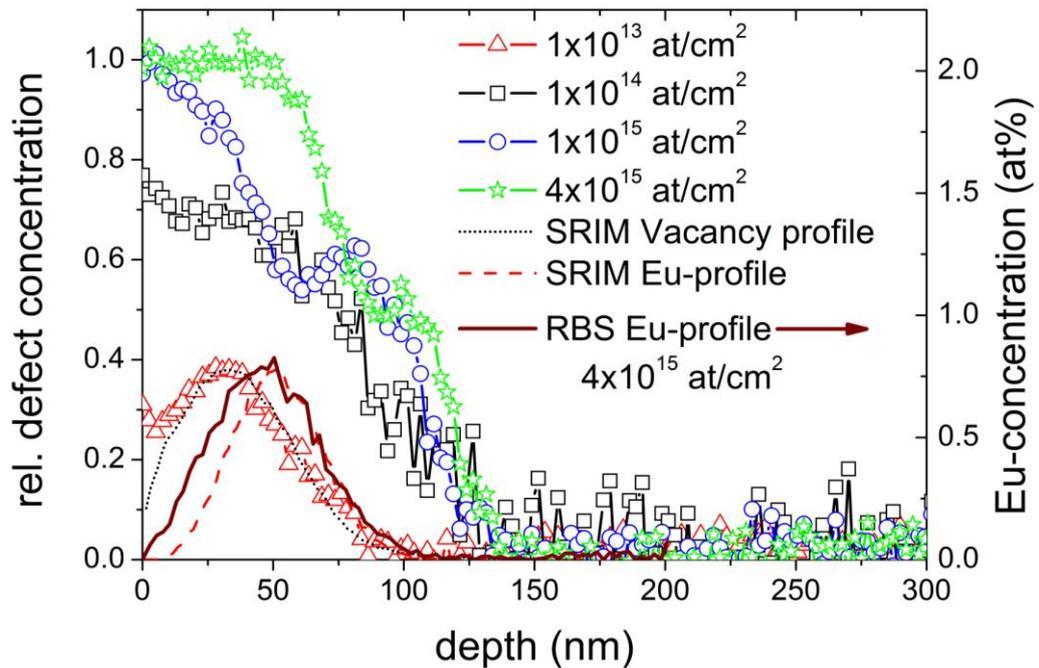


Figure 1. The relative defect concentration as a function of depth for bulk Ga_2O_3 crystals implanted to different Eu-fluences at RT. The defect and Eu profiles calculated using the SRIM code are also shown (in arbitrary units) as well as the Eu-profile extracted from the RBS spectra of the sample implanted with $4 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. (adapted from [8])

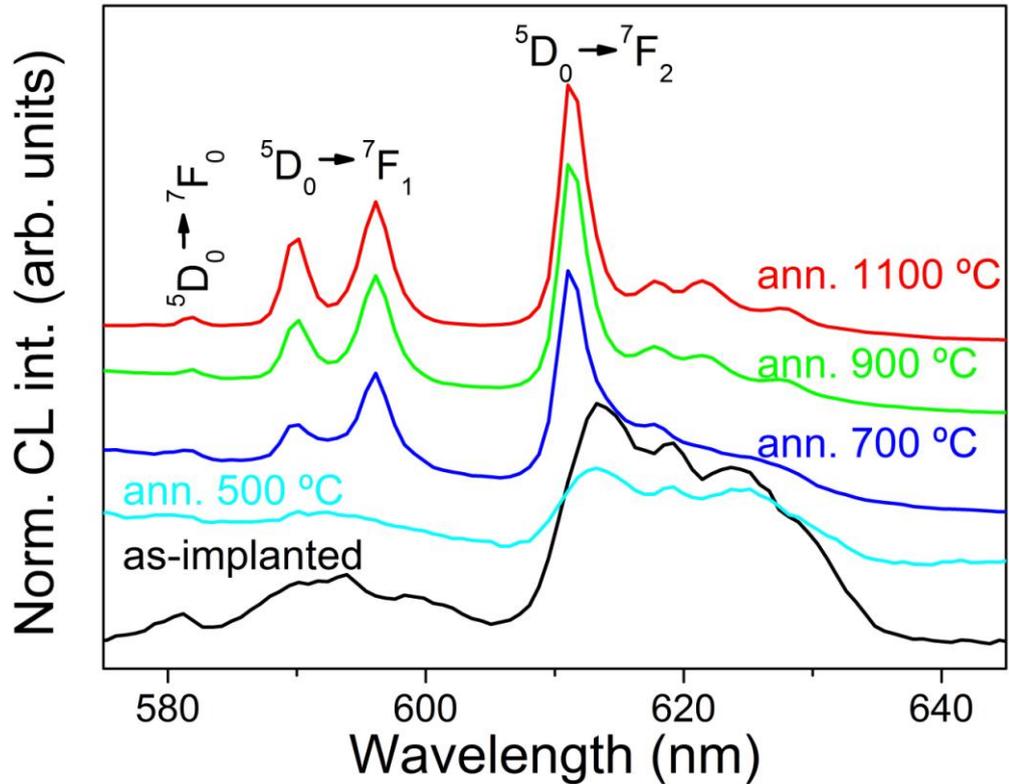


Figure 2. Normalized RT CL spectra of Ga_2O_3 implanted with 4×10^{15} at/cm^2 and subjected to RTA up to 1100 °C showing the wavelength region of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ intraionic Eu^{3+} transitions. (adapted from [8])

CL spectra reveal Eu^{3+} emission at ~ 610 nm due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ intraionic transitions in all samples even without annealing. However, for the as-implanted sample the emission lines are very broad. Effective defect recovery occurs around 700 °C leading to a significant narrowing of the Eu^{3+} emission lines and subsequent strong increase of emission intensity (not shown) for higher annealing temperatures.

XANES measurements reveal the coexistence of Eu in the 3+ and the 2+ charge state with relative concentrations being strongly dependent on the implantation and annealing conditions. The fraction of Eu^{3+} ions can be significantly increased by implantation at elevated temperatures (400-600 °C) which is in good agreement with an increased substitutional fraction revealed by RBS/C and higher Eu^{3+} -related CL intensity (not shown).

References

1. H.H. Tippins, Phys. Rev. A 140 (1965) 316.
2. N. Ueda, H.Hosono, R.Waseda, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3561.
3. P. Feng, X. Y. Xue, Y. G. Liu, Q. Wan, and T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 112114.
4. Y. Tokida, and S. Adachi, Jap. J. Appl. Phys. 52 (2013) 101102 and references therein.
5. E. Nogales, J.A. García, B. Méndez, J. Piqueras, K. Lorenz, and E. Alves, Journal of Physics D: Applied Physics 41 (2008) 065406.
6. E. Nogales, P. Hidalgo, K. Lorenz, B. Méndez, J. Piqueras, and E. Alves, Nanotechnology 22 (2011) 285706.
7. I. López, K. Lorenz, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, E. Alves, and J. A. García, J. Mater. Sci. 49 (2014) 1279.
8. K. Lorenz, M. Peres, M. Felizardo, J. G. Correia, L.C. Alves, E. Alves, I. López, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, M. B. Barbosa, J. P. Araújo, J. N. Gonçalves, J. Rodrigues, L. Rino, T. Monteiro, E. G. Villora, K. Shimamura, Proc. of SPIE Vol. 8987 (2014) 89870M.
9. E. Wendler, E. Treiber, J. Baldauf, S. Wolf, C. Ronning, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 379 (2016) 85.
10. M. Peres, K. Lorenz, E. Alves, E. Nogales, B. Méndez, X. Biquard, B. Daudin, E.G. Villora, K. Shimamura, to be published (2017).
11. E.G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, Journal of Crystal Growth 270 (2004) 420.
12. J.P. Biersack, J.F. Ziegler, [The Stopping and Ranges of Ions in Matter], vol. 1, Pergamon Press, Oxford, (1985); SRIM2013 - <http://www.srim.org/>

LARGE BINARY CLUSTERS FOR GAS CLUSTER ION BEAMS OBTAINED IN MD SIMULATIONS

Konstantin Moshkunov* and Arnaud Delcorte

**Institute of Condensed Matter and Nanosciences - Bio and Soft Matter (IMCN/BSMA),
Université Catholique de Louvain, 1 Place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium
e-mail: moshkunov@gmail.com*

The application of clusters in surface analysis (SIMS) led to a significant improvement of the detection of organic molecules. The major advantage of cluster beams is the low energy of each atom in the projectile (down to 1 eV per atom), so that an impact breaks much less bonds in the sputtered molecules compared to conventional ion beams. The advancement in the field led to the appearance of many different types of cluster sources, like liquid metal sources, C₆₀ guns and gas expansion sources, which are very popular nowadays. The latter are used to produce gas cluster ion beams (GCIB) mostly from argon, but few other species have been used recently: CO₂ [1] and water [2, 3] beams have been investigated. These efforts pursue the main issue of the ions mass-spectrometry – the ionization efficiency. Few percent of CH₄ [4] or HCl [5] were added to the argon gas in the GCIB to push the sensitivity of SIMS and some success was acquired indeed. Most notably, it were the mixed clusters that produced the larger ion yield, however, authors report that the composition of these clusters from GCIBs were very different from initial gas composition [4,6].

Our work is inspired by mentioned experimental studies and we look into how mixed clusters are formed using molecular dynamics simulations. As it was shown in our study [7] it is crucial to maintain energy conservation (NVE) and not to apply any kind of thermostat to obtain the correct compositions. In this work our focus is to obtain clusters made of Ar and CH₄ of the size that matters for experimental setups, i.e. >100 monomers. Their compositions and the spatial distribution of monomers in a cluster are monitored along with the cluster history.

We used open-access LAMMPS code to perform simulations with a set of potentials: standard Lennard-Jones for Ar-Ar interaction, Born potential for Ar-H (derived from the experimental data [8]) and AIREBO for all hydrocarbon interactions. For the latter only the long-range part is relevant for the study because methane molecules were fixed in their center-of-mass as at 40 K there is no vibration in C-H bonds. Ar-C potential was neglected for the sake of calculation speed as it was found to be non-impactful.

The simulations at early clustering stage clearly indicate that even at 1% methane doping all clusters have a methane seed. Furthermore, as the simulation goes, the methane fraction in the gas gets drained considerably (at least 40% is gone to clusters) while Ar monomer fraction never goes beyond 93% and even rises a little bit. The conclusion is made that the clusters grow based on heat-capacity dynamics rather than governed by the surface-to-bulk energy relation as it is in the classic nucleation theory.

As shown in Figure 1, where an example of a cluster is given, Ar tends to cover CH_4 and as further cooling simulations show, it serves as a heat exhaust, carrying from the cluster the excessive energy, which was gained when a large cluster consumes a smaller one.

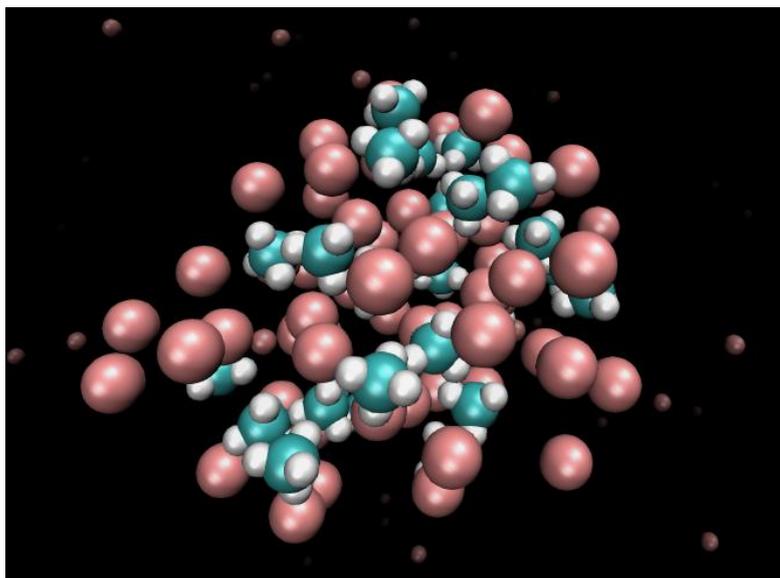


Figure 1. An example of large methane-argon cluster. Pink atoms are argon.

The latter process is very important as it is the way, by which clusters grow dominantly in the late stage of nucleation. In Figure 2 the time evolution of the cluster population matrix is given and the gaps between populations are clearly visible as simulation passes 70 ns mark. New strains of clusters appear when a large cluster (e.g. 100 monomers) consumes a smaller one (e.g. 20 monomers). This draws us to idea that might be beneficial for the binary GCIB construction design. If we exploit this late-nucleation growth mechanism and fuse pre-designed clusters, new types of clusters could emerge, bearing the structure and the composition that is hard or impossible to obtain in the conventional GCIB.

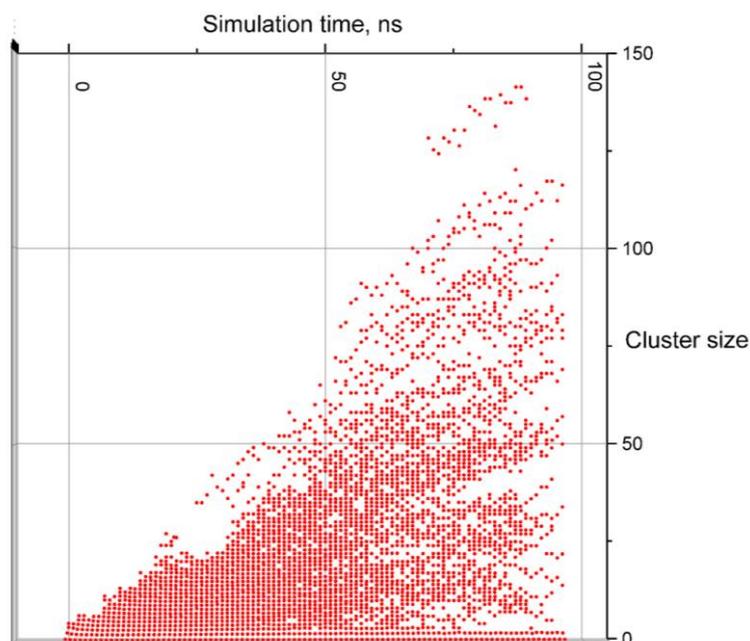


Figure 2. Cluster population evolution through time.

Therefore, along with the standard nucleation runs we designed a new scheme to test binary nucleation in a different environment. Namely, we run several simulations with clean gases (argon, methane) and the resulting pure clusters are moved afterwards to a new scene. The process of pure clusters merging into a binary one is discussed and examined.

1. Tian, H.; Maciązek, D.; Postawa, Z.; Garrison, B.J.; Winograd, N. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 27 (2016) 1476-1482.
2. Sadia Sheraz née Rabbani; Barber, A.; Fletcher, J.S.; Lockyer, N.P.; Vickerman, J.C. *Anal. Chem.* 85 (2013) 5654-5658.
3. Sadia Sheraz née Rabbani; Razo, I.B.; Kohn, T.; Lockyer, N.P.; Vickerman, J.C. *Anal. Chem.* 87 (2015) 2367-2374.
4. Wucher, A.; Tian, H.; Winograd, N. *A. Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28 (2014) 396–400.
5. Tian, H.; Wucher, A.; Winograd, N. *Biointerphases*, 11 (2016) 02A320.
6. Moritani, K.; Kanai, M.; Goto, K.; Ihara, I.; Inui, N.; Mochiji, K. *Nucl. Instrum. Meth. B* 315 (2013) 300-303.
7. Moshkunov, K.; Delcorte A. *J. Phys. Chem. A*. Submitted.
8. Bickes, R.W.; Lantsch, B.; Toennies, J.P.; Walaschenski, K. *Faraday Disc. Chem. Soc.* 55 (1973) 167.

ION BOMBARDMENT OF GLASSY CARBON

Johan B Malherbe*, NG van der Berg*, E Friedland*, CC Theron*, CF Langa*, LD Sebitla*,
O Odutemowo*, TT Hlatshwayo*, L Prinsloo* and E Wendler#

** Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa,
e-mail:johan.malherbe@up.ac.za;*

Institute für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller University Jena, Germany

Carbon has several allotropes viz. graphite, diamond, amorphous carbon and synthetically produced allotropes such as pyrolytic carbon, glassy carbon, fullerenes and carbon nanotubes. Although a brief review of these different allotropes will be presented, in this talk attention will be given to glassy carbon. Glassy carbon is classified as a disordered graphitic carbon. Consequently, some of the radiation damage results from graphite and pyrolytic carbon can be used.

One of the many applications of carbon is in the nuclear industry. For fission reactors the applications are focused in two areas. The most common application is that of acting as a moderator for the fast neutrons emanating from the fission reactor. Another modern application is to encapsulate the nuclear fuel elements with coating layers which can act as diffusion barriers for fission products. Effective coatings will contain the radioactive fission products within the fuel particles and thereby prevent release of radioactivity during accidents such as those at Three Mile Island, Chernobyl and Fukushima.

The different microstructures of the different carbons give unique properties to the carbons. The microstructure of the two most popular carbons for the nuclear industry, namely pyrolytic carbon (PyC) and glassy carbon, are also very different. Pyrolytic carbon manufactured by a CVD (chemical vapour deposition) process using a gaseous precursor (such as methane CH_4), consists of small graphitic crystals (sizes up hundreds of nm) with a turbostratic (i.e. showing no evidence of three-dimensional order) structure, usually with many warped basal planes, lattice defects, and crystallite imperfections [1, 2]. The reaction temperature determines the different microstructures observed. Depending on the orientations of the crystallites, pyrolytic carbon range from isotropic to high anisotropic as illustrated in Figure 1. Isotropic pyrolytic carbon is the preferred one for nuclear applications.

Furthermore, it has a very low neutron absorption cross-section, a high melting point, a high sublimation energy, a relatively high thermal conductivity coefficient, and the flexural strength (or modulus of rupture or bend strength or fracture strength) increases with increasing temperature up to about 2400°C [1].

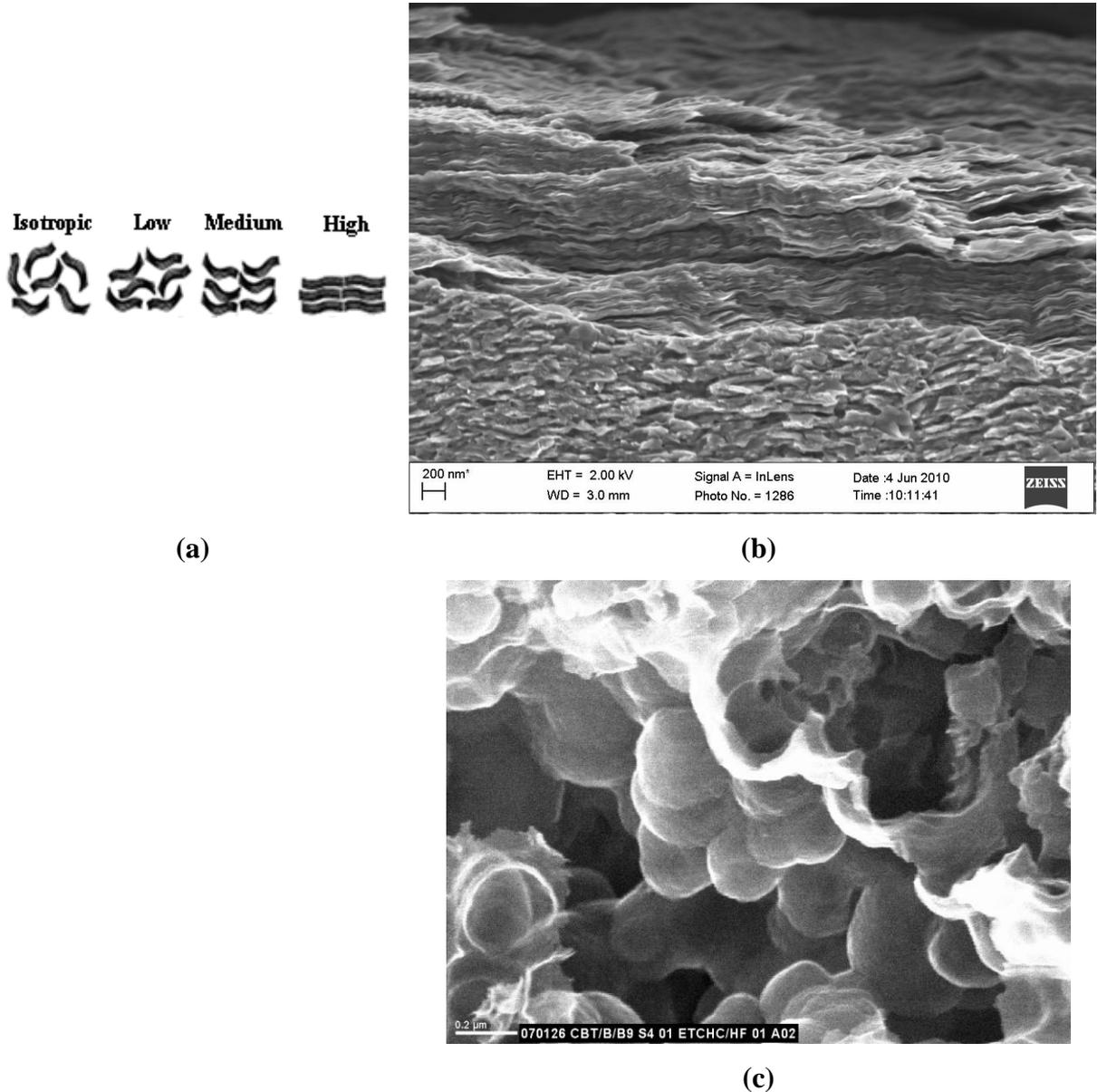


Figure 1. Microstructure of pyrolytic carbon. (a) Illustration of the classification of pyrolytic carbon. (b) SEM image of laminar, medium anisotropic PyC. (c) SEM image of microstructure of isotropic PyC, showing openings and small spheres.

In contrast, glassy carbon (or vitreous carbon) has a vitreous structure, i.e. it has no long-range crystalline order, with randomly orientated crystallites [1]. Due to the small sizes (up to 3 nm), the characteristics and properties of glassy carbon are essentially isotropic. It has an extensive and stable network of graphitic ribbons cross-linked by carbon-carbon

covalent bonds with varying bond energies [3, 4]. This structure results in glassy carbon also containing sp^3 bonds in addition to the graphitic sp^2 bonds.

Again, due to the difference in microstructure between graphitic and glassy carbons, radiation damage in these two materials has common and some different mechanisms. Since isotropic pyrolytic carbon has been used as a moderator in reactors belonging to Generations I to III nuclear reactors, the effect of neutron bombardment on different types of graphite (including PyC) has been studied extensively. Originally, the interest in radiation damage in graphite and its effects arose largely through concerns raised by Wigner and Szilard from the behaviour of moderators in the first nuclear reactors. The so-called Wigner energy [5] is stored in a local defect structure and can be released when the temperature increases sufficiently, which in turn can lead to a catastrophic temperature increase. As was mentioned above, pyrolytic carbon consists of graphite crystallites. Thus, radiation damage in graphitic carbon essentially means damage to the graphitic structure.

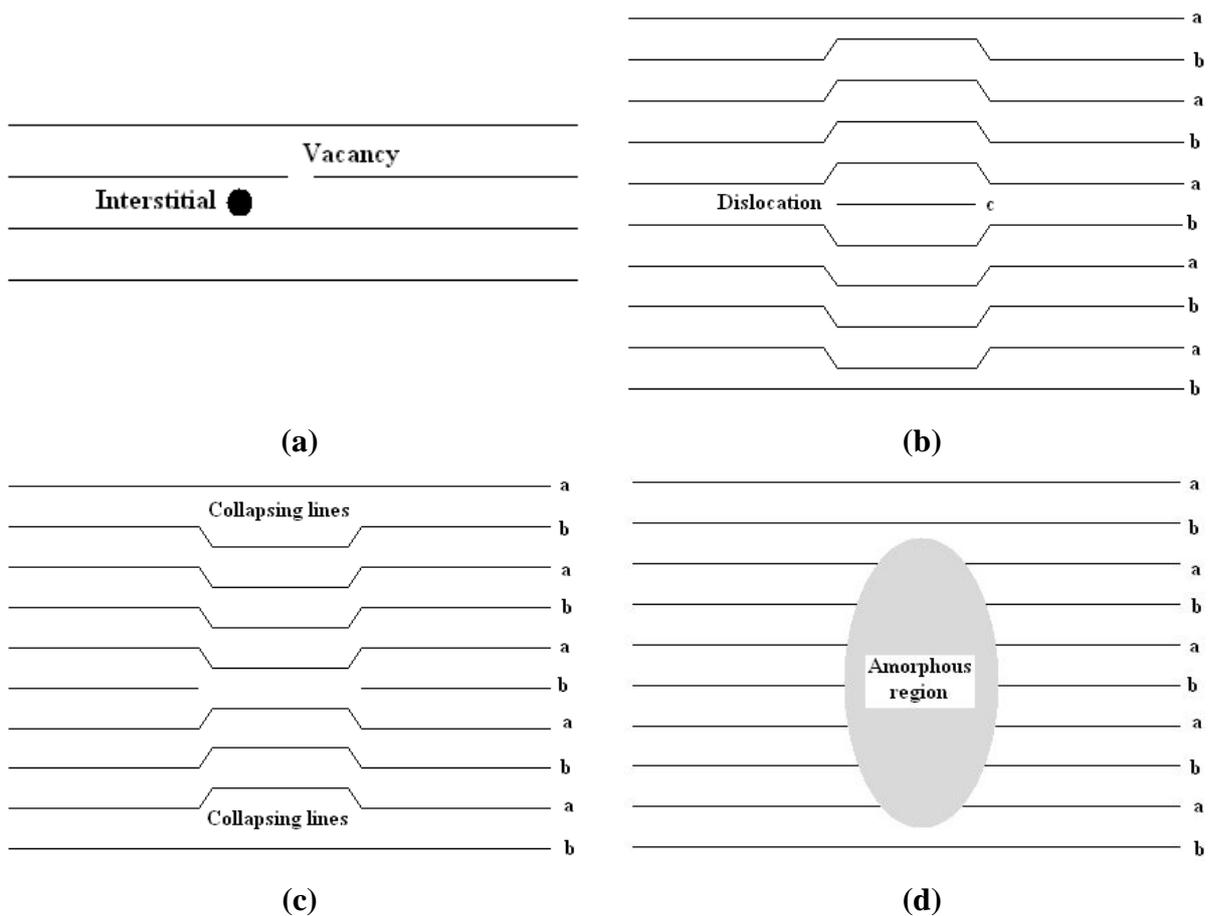


Figure 2. Radiation damage mechanisms in graphite, following Burchell et al. [6]. (a) Formation of vacancies and interstitials. (b) Formation of dislocation planes. (c) Collapsing of graphitic planes. (d) Formation of amorphous regions.

Radiation damage in graphite encompasses several mechanisms – see Figure 2. During the cascading process, atoms are displaced to form vacancies and interstitials – see Figure 2(a). Some of these displaced atoms remain displaced but others diffuse between the graphite layer planes. A high proportion of them will recombine with lattice vacancies. However, the interstitials between the graphitic planes will increase the spacing between the planes leading to crystallite growth in the c-axis direction. Some of the other carbon atoms will coalesce to form linear molecules and a new graphite plane resembling a dislocation loop - see Figure 2(b). Adjacent lattice vacancies in the same graphite crystal basal plane can lead to collapsing lines parallel to the basal plane – see Figure 2(c). This coalescence of (planar) vacancies will cause a shrinkage in the planes (i.e. in the a-axis direction) leading to localized negative strain. The competition between c-axis directed expansion and a-axis direction shrinkage depends on the irradiation fluence and the temperature of the substrate. The latter determines the mobility of the interstitials and vacancies. With increasing fluence, local amorphised regions in graphite appear which grow slowly with increasing fluence [7].

Because of its vitreous structure, radiation damage in glassy carbon manifests itself by the breaking of the chemical bonds, thereby also destroying the small crystallite structure leaving a more truly amorphous structure. In our laboratory we determined the effect of radiation damage on glassy carbon using Raman spectroscopy. Figure 3 shows the Raman spectrum of as-received glassy carbon and the spectra of glassy carbon implanted with 360 keV Cd⁺ at different bombardment temperatures. The spectrum of the unimplanted sample has two Raman peaks, viz. the D (at about 1350 cm⁻¹) and G (around 1580-1600 cm⁻¹) bands representing the sp³ and sp² bonds. After ion bombardment to a fluence of 2 x 10¹⁶ Cd⁺cm⁻² at room temperature, these two peaks merged into a single broad peak representing damaged carbon [8, 9]. Implantation with the substrate at higher temperatures (429°C and 600 °C) resulted in Raman spectra where small D and G peaks are superimposed on the broad “damaged” Raman peak. This indicates the presence of some sp³ and sp² bonds in the substrate, i.e. that the glassy carbon is slightly less damaged than the room temperature bombarded glassy carbon.

In this study, Rutherford backscattering (RBS) and vacuum annealing was used to determine the diffusion of implanted elements into pyrolytic and in glassy carbons. Examples will be shown of how radiation damage, and also anisotropy, affects the diffusion the implanted species.

Cd_GC_(RT,429 °C,600 °C) - Implantation

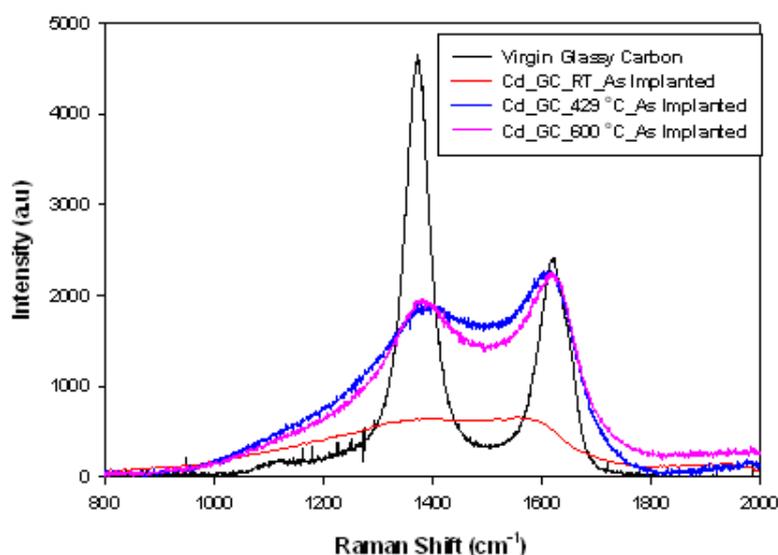


Figure 3. Non-normalised Raman spectra of virgin glassy carbon and glassy carbon implanted with 360 keV Cd⁺ ions at three different temperatures, i.e. room temperature, 429°C and 600 °C.

1. H.O. Pierson. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes, Park Ridge, USA, Noyes Publ., 1993, ISBN O-8155-1339-9.
2. J.C. Bokros, R.J. Price. Carbon 3 (1966) 503.
3. G. M. Jenkins, K. Kawamura, Nature, 231 (1971) 175-176.
4. P.J.F. Harris Phil. Mag. 84 (2004) 3159.
5. E. P. Wigner, J. Appl. Phys. 17 (1946) 857.
6. T.D. Burchell, L.L. Snead, J. Nucl. Mater. 371 (2007) 18.
7. T. Tanabe, S. Muto, K. Niwase, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1638.
8. A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
9. D.G. McCulloch, S. Praver, A. Hoffmann, Phys. Rev. B 50 (1994) 5905.

FORMATION OF CORE-SHELL BIMETAL NANOSTRUCTURES UNDER LOW ENERGY ARGON CLUSTER BOMBARDMENT

D. V. Shyrokora¹, G. V. Kornich¹, S. G. Buga^{2,3}

¹*Zaporozhye National Technical University, Zhukovski Str., 64, 69063, Zaporozhye, Ukraine, slejpnir@zntu.edu.ua*

²*Technological institute for superhard and novel carbon materials, Tsentralnaya Str., 7a, 142190, Troitsk, Moscow, Russian Federation*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskii per. 9, Dolgoprudnyi, 141700, Moscow oblast, Russian Federation*

Metallic nanoclusters are of great interest today; the increasing number of works devoted not only to the fundamental studies but also to the application purposes in the fields such as biomedicine and catalyst is observed [1]. A variety of experimental techniques and theoretical researches have been used to determine the structures of small to medium-sized metal nanoclusters [2]. Heterogeneous catalysis is one of the most important applications of bimetallic core-shell clusters; the catalytic reaction takes place only on the shell of the nanoparticles whereas the core metal can markedly affect the performance of the whole cluster [3]. The resultant core-shell structures exhibit remarkable synergistic catalytic activity, which can be tuned by systematically changing their composition or/and structure [4]. At the same time, it is difficult to obtain the core-shell bimetal clusters of nanometer scale, especially without of a substrate [5]. In this work the evolution of bimetal clusters which are inclined to form the core-shell structures under ion bombardment is studied.

Two pairs of elements to obtain the model clusters were picked up: copper-bismuth and copper-gold. The choice is due to the different heat of mixing ($\Delta H_{\{AB\}}^{mix}$), that leads to fundamental distinction in forming the resultant bicomponent structure. For the pair Cu-Bi $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = 15 \text{ kJ/mol}$, whereas for the pair Cu-Au $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = -9 \text{ kJ/mol}$. These values indicate the propensity of the second pair of elements to mutual mixing and lack of such propensity of the first pair of elements. The model clusters used in the calculations were obtained by the arrangement of two equal initial clusters consisting of 195 atoms at a distance of 2 Å between the nearest surface atoms. As a result of the interaction between atoms, the clusters merged, forming a unified cluster. Bimetallic clusters were bombarded by monoenergetic single Ar atoms and Ar₁₃ clusters with energies from 1 eV to 1.4 keV. At the initial time instant, the bombarding particles were at a distance of 6–7 Å from the closest surface target atom. The velocity vectors of incident atoms in the case of Ar₁₃ had equal absolute values and were oriented parallel to the vector outgoing from the center of mass of the argon cluster to the

center of mass of the bimetallic target cluster. For each initial energy, 200 independent experiments with different initial coordinates of bombarding particles were performed. The simulation time was 100 ps in each experiment. The simulation was performed within the framework of the classical molecular dynamics. For interactions between metal atoms, the many-body Ackland potential [6] connected with Born-Mayer potential [7] was chosen. The interaction between argon atoms is described with the help of the HFD-B3 potential [8]. At short distances between particles, the potential HFD-B3 is also replaced with the Born-Mayer potential. The interaction between the atoms of argon and metal was described by the universal Ziegler-Biersack-Littmark potential.

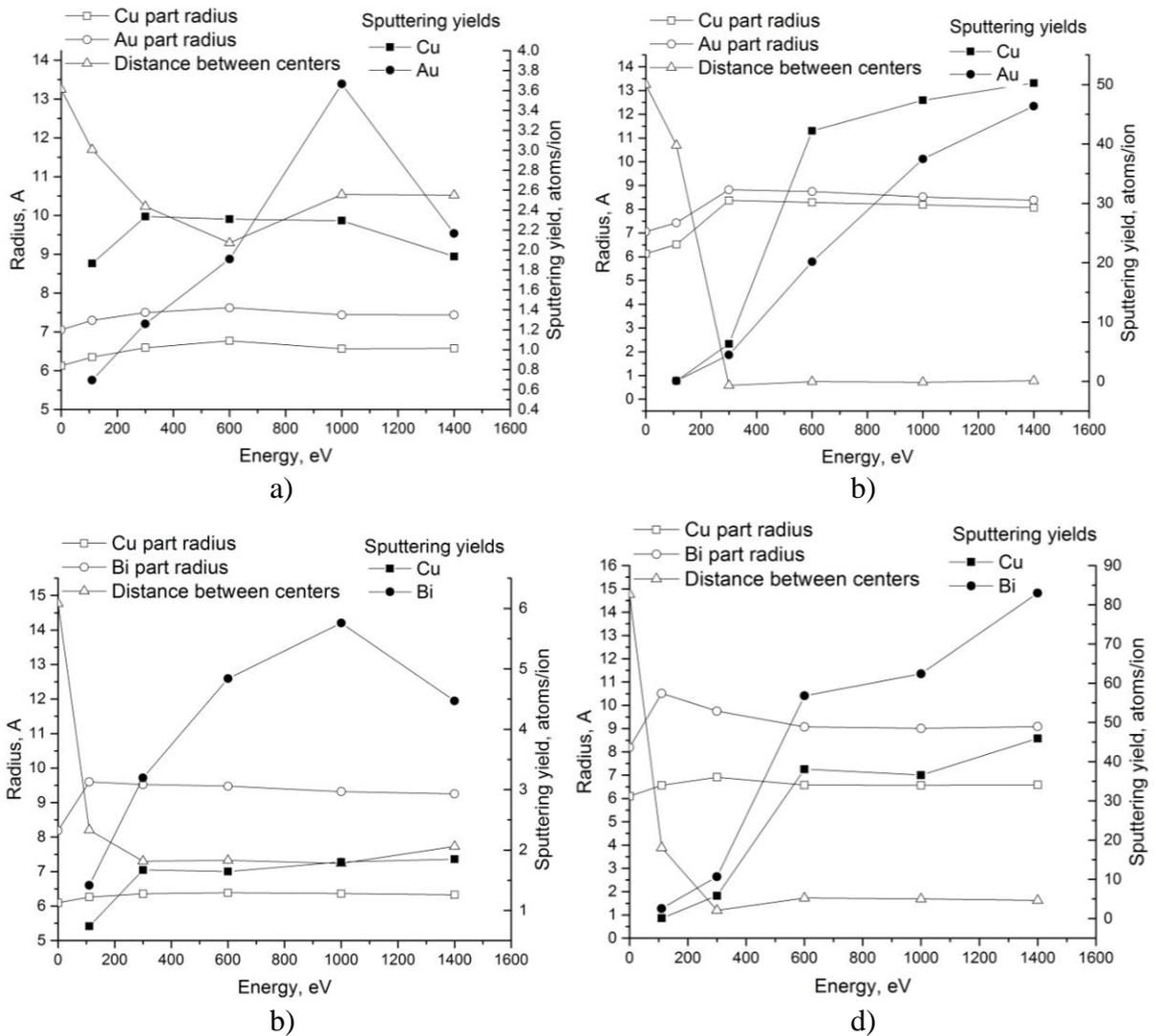


Fig.1 –Radius of mono-component parts, distances between mono-component part centers and sputtering yields vs energy of bombarding particles: a) Cu-Au, Ar₁; b) Cu-Au, Ar₁₃; c) Cu-Bi, Ar₁; d) Cu-Bi, Ar₁₃.

To identify the formation of core shell-structures at the end of the simulation time the radiuses of mono-component parts were calculated. Under the radius we mean the average

distance from all atoms of one type to the mass center of the correspondent part of the cluster. Also, the distances between these mass centers in the bimetal cluster were obtained (fig. 1). The significant excess of the bismuth part radius in comparison with copper part radius along with small distance between their centers points to the existence of core-shell structures for the case of Ar_{13} bombardment (fig. 1, d). The radiuses of the parts of Cu-Au cluster under Ar_{13} bombardment are nearly equal while the center distances are rather small (fig. 1, c). This means that the components of this cluster tend to mix that agrees with the negative heat of mixing. For the cases of Ar_1 bombardment the centers of the clusters' parts are on the distances comparable with their radiuses (fig. 1, a, b). That means that there is no full interpenetration between the copper and gold parts of the bipartite cluster as well as no full encapsulation of the copper core by the bismuth shell. As example, the core-shell structure which takes place in resultant Cu-Bi cluster for some simulating test at Ar_{13} bombardment is shown in fig. 2. One can see that due to the greater binding energy the copper atoms form an explicit core while the bismuth atoms form a shell around it.

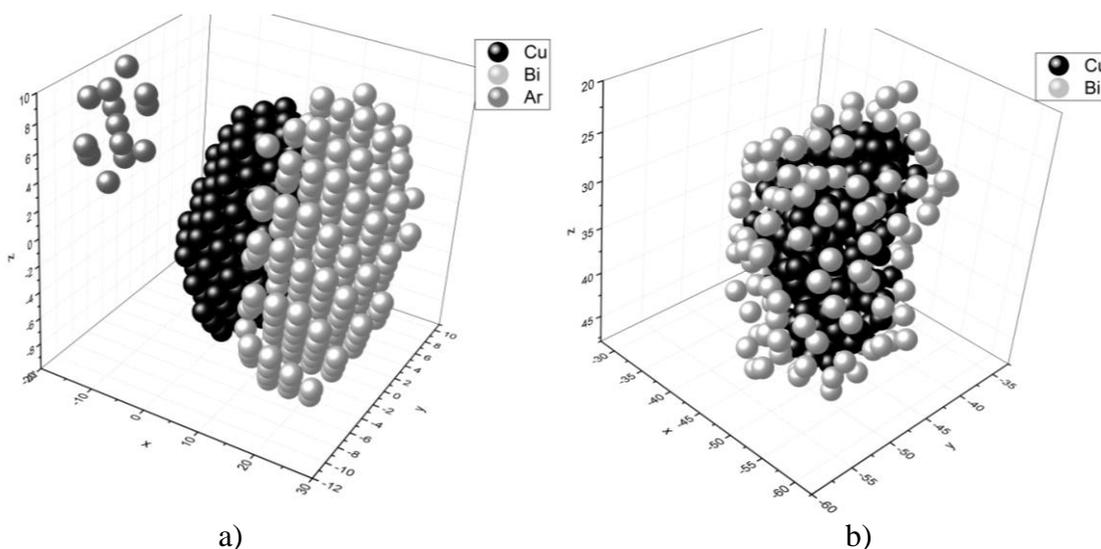


Fig.2 –Evolution of Cu-Bi cluster under Ar_{13} bombardment: a) 0 ps; b) 100 ps.

- [1] M.B.Li, S.K.Tian, Z.Wu, R.Jin, Chem. Mater. 28 (2016) 1022.
- [2] S.Pande, W.Huang, N.Shao, L.M.Wang, N.Khetrapal, W.N.Mei, T.Jian, L.S.Wang, X. C. Zeng, ACS Nano. 10 (2016) 10013.
- [3] H.L.Jiang, T.Akita, T.Ishida, M.Haruta, Q.Xu, J.Am. Chem. Soc. 133 (2011) 1304.
- [4] J.Luo, L.Wang, D.Mott, P.N.Njoki, Y.Lin, T.He, Z.Xu, B.N.Wanjana, I.I.S.Lim, C.J.Zhong, Adv. Mater. 20 (2008) 4342.
- [5] Y.-T.Kim, H.Lee, H.-J.Kim, T.-H.Lim, Chem. Commun. (Camb). 46 (2010) 2085.
- [6] G.J.Ackland, V.Vitek, Phys. Rev. B. 41 (1990) 10324.
- [7] W.Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Berlin Heidelberg, German, Springer, 2011.
- [8] R.A.Aziz, M.J.Slaman, J. Chem. Phys. 92 (1990) 1030.

РАДИАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ НАНОПРОВОЛОК

RADIATION STABILITY NICKEL NANOWIRES

С.А. Бедин¹, Ф.Ф. Махинько¹, В.В. Овчинников^{1,2}, Н.Н. Герасименко^{1,3},
Д.Л. Загорский^{1,4}
S. A. Bedin¹, F. F. Makhin'ko¹, V. V. Ovchinnikov^{1,2}, N. N. Gerasimenko^{1,3},
D. L. Zagorskiy^{1,4}

¹*Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, Екатеринбург, Россия;*

²*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия;*

³*Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной
техники», площадь Шокина, д. 1, г. Москва, г. Зеленоград, Россия;*

⁴*ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН, Ленинский проспект, 59, Москва,
Россия.*

The aim of this work is to investigate the radiation stability of nickel nanowires fabricated by matrix synthesis using polymer track membranes and Ar⁺ and Xe⁺ (E = 20 keV, j = 300 μA/cm²) beam irradiation. The dependence of the stability of nanowires on their diameter, fluence, and type of implanted ions is investigated. The assumption that the thermalized regions of dense cascades of atomic displacements (thermal spikes) play an important role in the nanowire structure change is made. These regions are nanosized zones of explosive energy release and heated to several thousands of degrees.

Введение. В последние годы наблюдается возрастающий интерес к получению, исследованию и применению наноразмерных материалов. Один из перспективных типов таких материалов – массивы одномерных металлических структур – нанопроволок (НП). Массивы НП из меди и серебра представляют интерес как эмиттеры электронов (холодные катоды) и ионов, а НП из материалов группы железа перспективны как магнитные материалы (сенсоры, материалы для магнитной записи с высокой плотностью).

К числу важных характеристик массивов НП относится их стабильность. Так в обзоре [1], что специфическая геометрия и развитая поверхность приводят к их меньшей (по сравнению с объёмными аналогами) химической и термической стабильности. По предварительным данным, такие массивы имеют и отличную от объёмных материалов радиационную стабильность. Интерес к изучению радиационной стабильности обусловлен, по меньшей мере, двумя факторами:

– радиационная обработка является одним из способов модификации, управления свойствами таких НП;

– радиационная стойкость – сохранение свойств при различных типах радиационного воздействия – во многих случаях является одним из важных эксплуатационных параметров.

Отметим также, что помимо практического аспекта вопрос изменения структуры при радиационном воздействии представляет и самостоятельный теоретический интерес. Если исследования радиационных дефектов в объёмных металлах проводятся достаточно давно, то для наноразмерных структур такого рода исследований очень мало. Основная часть таких исследований посвящена материалам с наноразмерными зёрнами. Так, в работе [1] отмечено, что особенностью наноразмерных структур может являться невозможность накопления радиационных дефектов из-за того, что такие дефекты могут сразу выходить на поверхность.

Экспериментальная часть. Исследуемые НП были получены методом шаблонного синтеза. В качестве матрицы-шаблона были использованы промышленные трековые мембраны с диаметром пор от 0,03 до 0,1 мкм, производства ОИЯИ, г. Дубна. Подробно процесс осаждения описан в работах [2, 3]. Для получения никелевых НП использовался «электролит Уоттса» следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 45 г/л; H_3BO_2 – 38 г/л; температура электролита 50-60°C.

Массивы НП, отделенные от полимерного шаблона, облучались ионами аргона в непрерывном режиме на установке ИЛМ-1, оснащенной технологическим ионным источником «ПУЛЬСАР-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом, обеспечивающем работу в непрерывном и импульсно-периодическом (миллисекундном) режиме ($S_{\text{пучка}} \sim 100 \text{ см}^2$; в непрерывном режиме пределы изменения энергии и плотности ионного тока следующие: $E = 5\text{-}50 \text{ кэВ}$, $j = 10\text{-}500 \text{ мкА/см}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$) [4]

Облучение НП ионами Ag^+ и Xe^+ проводилось на медной подложке с вращающимся держателем (ось ионного пучка составляла угол 45° с нормалью к поверхности подложки. $E = 20 \text{ кэВ}$, $j = 300 \text{ мкА/см}^2$, скорость вращения 8 об/мин) различными флюенсами в нескольких температурных режимах: а) 150°C; б) 550°C

После облучения образцы были исследованы на растровом электронном микроскопе FEI Scios.

На рис. 1 приведены микрофотографии исходных НП (до облучения) диаметром 60 нм.

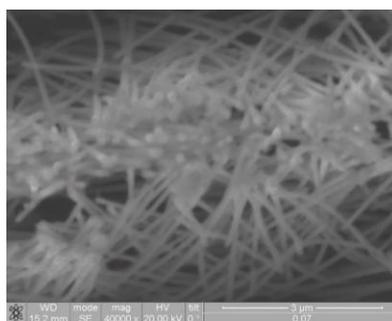


Рис. 1. Исходные НП из Ni (60 нм)

Ниже на рис. 2 приведены НП из Ni диаметром 60 нм после облучения ионами Ag⁺. Стрелкой условно указано направление облучения. При флюенсе 10^{17} см⁻² и времени облучения 1 минута (рис.2а) оплавилась макушка НП (левый верхний угол на фото). При меньшем флюенсе (10^{16} см⁻²) видимых изменений не наблюдается. При увеличении флюенса до $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² (облучение в течении 5 минут по 1 минуте) область оплавления доходит до половины снопа НП, что хорошо видно на микрофотографиях (рис.2б). При дальнейшем накоплении флюенса (рис.2с) (облучение в течение 10 минут по 1 минуте) происходит дальнейшее оплавление и деформация НП. При непрерывном облучении с нагревом (рис. 3а) (5 минут) происходит оплавление поверхности всего снопа проволоки. При этом внутри снопа проволоки менее оплавлены.

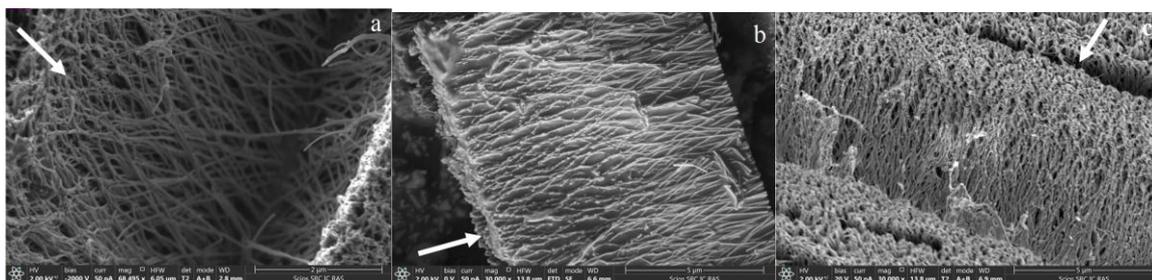


Рис. 3. Микрофотография НП из Ni диаметром 60 нм после облучения ионами Ag⁺ с нагревом до 150°C. а) $F=10^{17}$ см⁻²; б) $F=5 \cdot 10^{17}$ см⁻²; в) $F=10^{18}$ см⁻².

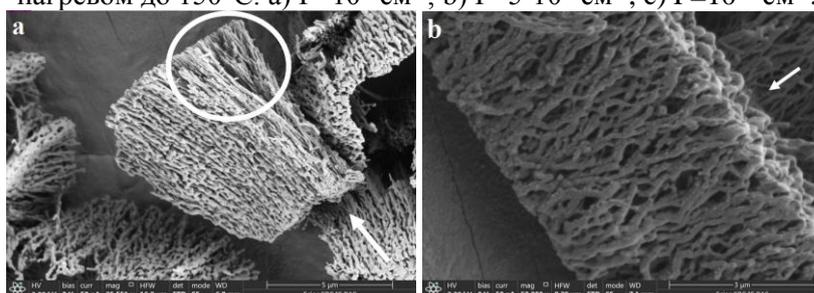


Рис. 3. Микрофотография НП из Ni диаметром 60 нм после облучения ионами Ag⁺ (а) и Xe⁺ (б) с нагревом до 550°C. $F = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻²

На рис. 3 (а, б) приводится сравнение НП после облучения ионами Ag⁺ и ионами Xe⁺. В обоих случаях режим облучения был одинаковым: $E = 20$ кэВ, $j = 300$ мкА/см² вращение 8 об/мин, угол - 45°, нагрев 550°C. Облучение непрерывно в течении 5 минут. На изображении видно, что после облучения ионами Xe⁺ проволоки заметно деформированы и имеются явные отличия от случая облучения ионами Ag⁺.

Объяснением наблюдаемого процесса оплавления нанопроволок при недостаточных для плавления чистого никеля (150 и 550° С) может являться лишь явление формирования при облучении тяжелыми ионами термических пиков (thermal spikes) [5, 6]. Это почти сферические (в случае внедрения тяжелых ионов в тяжелые матрицы) области плотных каскадов атомных смещений с типичным диаметром ~5-10 нм (порядка 11 для Ar^+ и 6 для Xe^+ [TRIM]), термализуемые за время порядка 10-12 с (время остывания ~10-11 с) и достигающие температур 3000-5000 К и выше. Средняя глубина формирования таких областей при энергии рассматриваемых ионов составляющей 20 кэВ также порядка 5-10 нм. Помимо нагрева в процессе облучения в объеме НП увеличивается число неравновесных дефектов, что может способствовать снижению температуры плавления.

Заключение. Таким образом, проведенное исследование показало, что при использованных параметрах облучения как ионами Ar^+ и, так и ионами Xe^+ ($E = 20$ кэВ, $j = 300$ мкА/см², флюенсы $10^{16} - 10^{18}$ см⁻²) происходит деформация и оплавление НП, даже при незначительном нагреве пучком (до 150°С). Воздействие ионов Xe^+ более интенсивное.

Можно сделать вывод о низкой радиационной стабильности НП при использованных режимах облучения ионами Ar^+ и Xe^+ под воздействием ионного облучения с высокой плотностью ионного тока. В настоящее время проводятся работы по исследованию термической стабильности этих НП при аналогичных температурах (без облучения). Такой эксперимент позволит выделить радиационную составляющую воздействия.

1. Andrievski R.A. Nanostructures under extremes // *Physics-Uspekhi*, 2014, V. 57, No. 10. P.945.
2. Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B., Zagorskiy D.L., Razumovskaya I.V., Bondarenko G.G., Oleinikov V.A. "Metal micro- and nanowires fabricated by matrix synthesis and their application in mass spectrometry". // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2010, Vol. 1, No. 4, p. 359–364.
3. D.L. Zagorskiy, V.V. Korotkov, K.V. Frolov, S.N. Sulyanov, V.N. Kudryavtsev, S.S. Kruglikov, S.A. Bedin. Track Pore Matrixes for the Preparation of Co, Ni and Fe Nanowires: Electrodeposition and their Properties // *Physics Procedia*. 2015. V. 80. P. 144-147.
4. Gavrilov N V, Mesyats G A, Nikulin S P, Radkovskii G V, Eklind A and Perry A J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 1050
5. Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Соломонов В.И., Гущина Н.В., Кайгородова О.А. Свечение поверхности металлических мишеней при облучении ионами Ar^+ с энергией 5-20 кэВ // *ПЖТФ*. 2012. Том 38. Выпуск 1. С. 86–94.
6. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I. Thermal-spikes temperature measurement in pure metals under argon ion irradiation ($E = 5-15$ keV) // *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. V. 652. 012070.

ION BEAM MODIFICATION OF WIDE BANDGAP SEMICONDUCTORS

A.Yu. Azarov, and B.G. Svensson

*University of Oslo, Dep. of Physics, SMN, PO Box 1048 Blindern, N-0316 Oslo, Norway
e-mail: b.g.svensson@fys.uio.no*

Ballistic processes of defect formation as well as thermalization of collision cascades occur within a very short time scale ($\sim 10^{-12}$ s) [1] and significant progress has been achieved in the understanding of these processes by employing molecular dynamics simulations [2]. In its turn, the resulting amount and distribution of ion-induced defects is determined to a large extent by dynamic annealing, i.e. the defect evolution after thermalization of the collision cascades. These processes have several orders of magnitude longer characteristic time scales as compared to those for the ballistic processes [3] and are generally thermally activated. However, in most cases our understanding of the dynamic annealing stage is limited due to the complexity of the processes involved. In particular, molecular dynamics simulations are not highly suitable for such long time scales. The insufficient understanding of the dynamic annealing processes makes also other kinds of simulation approaches challenging, such as kinetic Monte Carlo [4] and rate theory modeling [5].

In the present contribution, we demonstrate how ion bombardment can be used for defect engineering in ZnO which is one of the most intensively studied semiconductor materials in recent years. Indeed, ZnO is a wide and direct band-gap semiconductor belonging to the group of so-called “radiation-hard materials” where amorphization is strongly suppressed even for heavy ion bombardment at cryogenic temperatures [6]. The research efforts on ZnO have been stimulated by its potential applications for optoelectronics operating in blue and ultraviolet spectral range and electronic devices able to work in harsh environments including high-energy physics experiments, space craft and fusion/fission reactors. For the latter example, we will also discuss some recent results on the progress of ion beam modification silicon carbide (4H polytype).

Previously it has been shown that ion-induced damage formation in ZnO exhibits somewhat unusual behavior. In particular, in contrast to most other semiconductor materials the defect formation in ZnO is not a function of the collision cascade density [7]. However, the final amount of defects and their distribution depend strongly on the implanted species due to dopant-defect reactions and defect stabilization by the implanted atoms. For example, Fig. 1 shows the maximum relative disorder in the bulk peak as a function of displacements per atom (DPA) for room temperature (RT) implants with B, Ar and Ag ions (see Ref.[6] for de-

tails). The B ions produce considerably more defects for the same value of DPA as compared to that for Ar and Ag and the damage saturates at ~ 0.75 , which is a high level relative to that typically observed for other ion species. Moreover, the inset in Fig. 1 shows a comparison of disorder versus fluence dependence for B and Si – another element for which an enhanced disorder in ZnO has been attributed to defect stabilization by the element itself [8]. Both curves resemble each other despite the large difference in atomic masses and, therefore, in the amount of primary generated defects as well as in the density of collision cascades. Hence, the pronounced effect of defect stabilization by B prevails clearly over the effect of DPA.

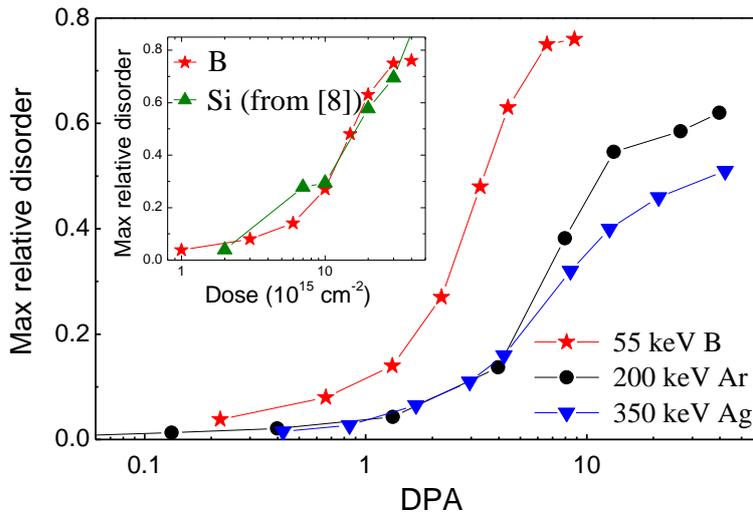


Fig. 1 Maximum relative disorder on the Zn-sublattice in the bulk damage peak after implantation at RT with B^+ , Ar^+ and Ag^+ ions as a function of DPA. The inset shows the dose dependences of the maximum relative disorder for B (present study) and 60 keV Si (see Ref. [6] for details).

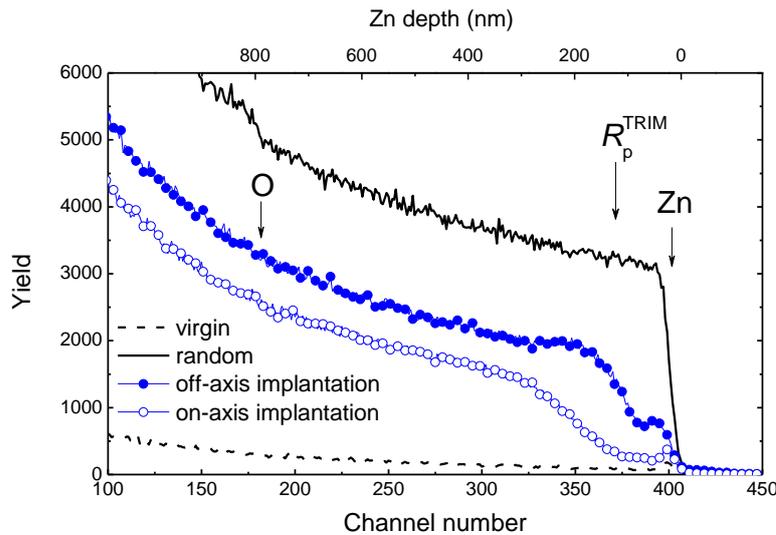


Fig. 2 RBS/C spectra of ZnO samples implanted with 500 keV Ag^+ ions to a dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ in a channeling (open symbols) and off-axis (closed symbols) directions as indicated in the legend. The TRIM predicted R_p of the implanted ions in correlation with the Zn depth scale as well as the surface positions of Zn and O atoms are shown by the arrows. (see Ref. [11] for details).

Fig. 1 reveals also a lower relative disorder for Ag ions as compared to that for Ar ions. This behavior for Ag is different from that for other heavy elements such as Cd, Au and Bi [9] and can, therefore, not be associated with the high density of the collision cascades. Instead, an enhanced formation of extended defects stimulated by Ag ions can play a role. This is also supported by the data in Fig. 2 showing a comparison of RBS/C spectra for the samples implanted at channeling and off-axis directions with 500 keV Ag ions to a dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Even for off-axis implantation, the RBS/C spectrum exhibits an enhanced yield beyond the bulk damage peak located at depths around 180-200 nm. It was demonstrated previously [10] that such an increased

dechanneling yield implies formation of extended defect structures in the implanted region which do not contribute to direct ion backscattering. In contrast to the off-axis implant, the RBS/C spectrum for the on-axis implanted sample does not show a well defined damage peak. Instead, it displays a considerably enhanced yield deeper than R_p (marked by the arrow), while the spectrum shallower than R_p is close to that of the unimplanted sample. The results imply that the generation of extended defects has a weak dependence on the off-axis versus on-axis implantation direction [11].

In order to reveal an interaction of mobile point defects with extended defects we use 80

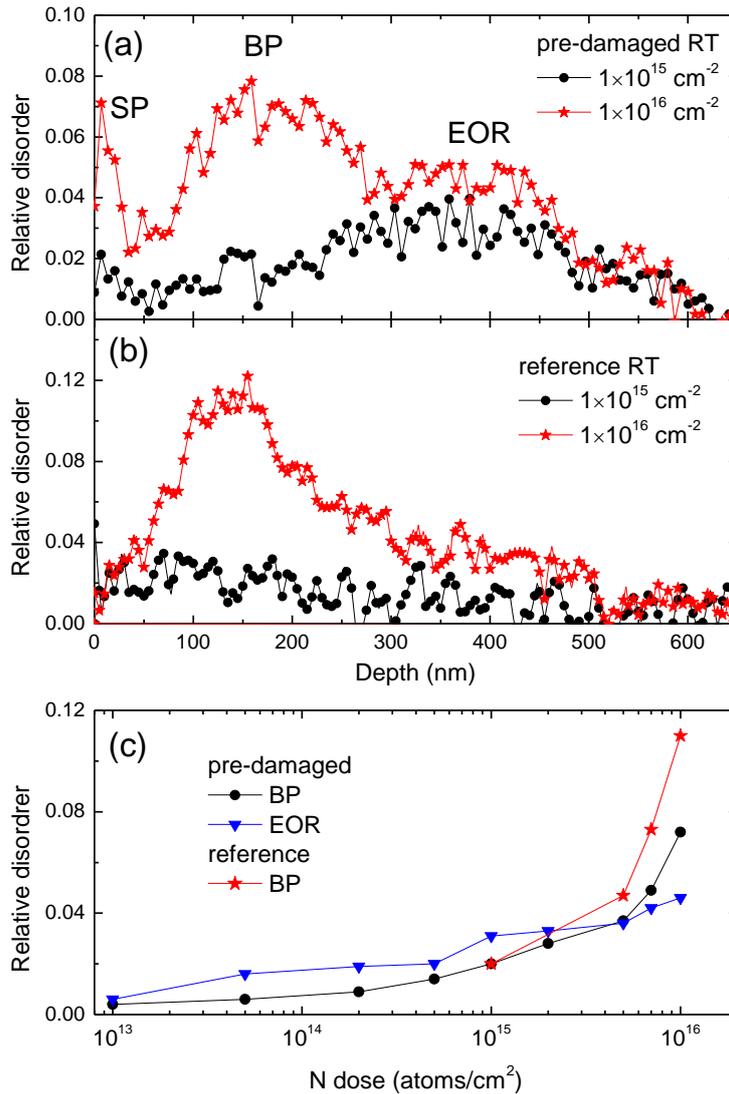


Fig. 3 Depth profiles of the relative disorder in 80 keV N-implanted ZnO samples with (a) and without (b) a pre-existing buried layer of extended defects. The surface, near the R_p and end-of-range defect peaks are labeled as SP, BP and EOR, respectively, in panel (a). (c) Dose dependences of the relative disorder maximum of the BP and the EOR peaks in the samples with and without a buried layer of pre-existing extended defects (see [13] for details).

keV N implantations performed at RT in the Ag on-axis pre-implanted samples. The N-induced primary defects are generated within the lightly damaged layer between the surface and the buried layer of pre-existing extended defects. To analyze the defects produced by the N implants only, the DICADA [12] calculations were performed relative to the defect level in the Ag implanted samples, so the pre-existing defects were not taken account in the final defect vs depth profiles. Fig. 3 shows the relative disorder vs depth profiles induced by the N ions after doses of 1×10^{15} and $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ in the samples with (a) and without (b) pre-existing disorder. In the reference sample, the defects accumulate close to R_p of the N ions ($\sim 145 \text{ nm}$) irrespective of the ion dose with a neg-

ligible disorder at the surface. However, in the pre-implanted samples the defects accumulate initially (doses below $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) in the end-of-range region at depths more than twice that of R_p , forming a broad peak around 350-400 nm (labeled as EOR in the panel 3(a)). For higher doses ($1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), the peaks near the surface and around R_p labeled as SP and BP, grow and the total damage versus depth profile exhibits a distinct multi-modal distribution.

The interplay between BP and EOR defects in the pre-implanted samples is also illustrated in Fig. 3(c) summarizing the dose dependence of the two peaks relative to that in the control samples. In the pre-implanted samples the EOR peak dominates at low doses and then almost saturates at ~ 0.04 for doses $\geq 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, while the defects in the BP start to dominate above $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The EOR peak may be attributed to mobile point defects generated by the N ions and subsequently trapped at the pre-existing extended defects. With increasing dose, the implanted ions start to play a role in defect stabilization and the BP emerges. In its turn, trapping at the BP limits the amount of migrating defects into the bulk, and eventually the BP becomes dominant at high doses. It is important to note that at high doses the maximum amplitude of the BP is higher in the control samples. Therefore, a defect engineering scheme where a high density band of extended defects is formed outside the active volume of an operating device in ZnO appears as a viable route for improved radiation tolerance [13].

Financial support from “The Norwegian Research Centre for Solar Cell Technology” and the Norwegian Research Council is gratefully acknowledged.

1. M.T. Robinson, *J. Nucl. Mater.* **216**, 1 (1994).
2. M.-J. Zheng, I. Szlufarska, and D. Morgan, *J. Nucl. Mat.* **471**, 214 (2016).
3. M.T. Myers, S. Charnvanichborikarn, L. Shao, and S.O. Kucheyev, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 095502 (2012).
4. Z. Rong, F. Gao, W. J. Weber, and G. Hobler, *J. Appl. Phys.* **102**, 103508 (2007).
5. C. Bhoadoo, A. Hupfer, L. Vines, E.V. Monakhov, and B.G. Svensson, *Phys. Rev. B* **94**, 205204 (2016).
6. A. Azarov, E. Wendler, A. Kuznetsov, and B.G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 052101 (2014).
7. A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, A.I. Titov, P.A. Karaseov, *J. Appl. Phys.* **102**, 083547 (2007).
8. S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A.J. Nelson, A.V. Hamza, *Phys. Rev. B* **67**, 094115 (2003).
9. A.Yu. Azarov, A. Hallén, X.L. Du, P. Rauwel, A.Yu. Kuznetsov, and B.G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **115**, 073512 (2014).
10. A. Tuross, L. Nowicki, A. Stonert, K. Pagowska, J. Jagielski, and A. Muecklich, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **268**, 1718 (2010).
11. A. Azarov, P. Rauwel, A. Hallén, E. Monakhov, and B. G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 022103 (2017).
12. K. Gärtner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **227**, 522 (2005).
13. A. Azarov, E. Wendler, K. Lorenz, E. Monakhov, and B.G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.*, in press.

ELECTRICAL ISOLATION OF GaN BY 200 MeV Ag ION IRRADIATION

A.I.Titov¹, P.A.Karaseov¹, A.I.Struchkov¹,

A. Kumar², R. Singh³, D. Kanjilal²

¹ *Peter the Great Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya st., St. Petersburg, Russia, e-mail: andrei.titov@rphf.spbstu.ru*

² *Inter-University Accelerator Center, Aruna Asaf Ali Road, Vasantkunj, New Delhi, India*

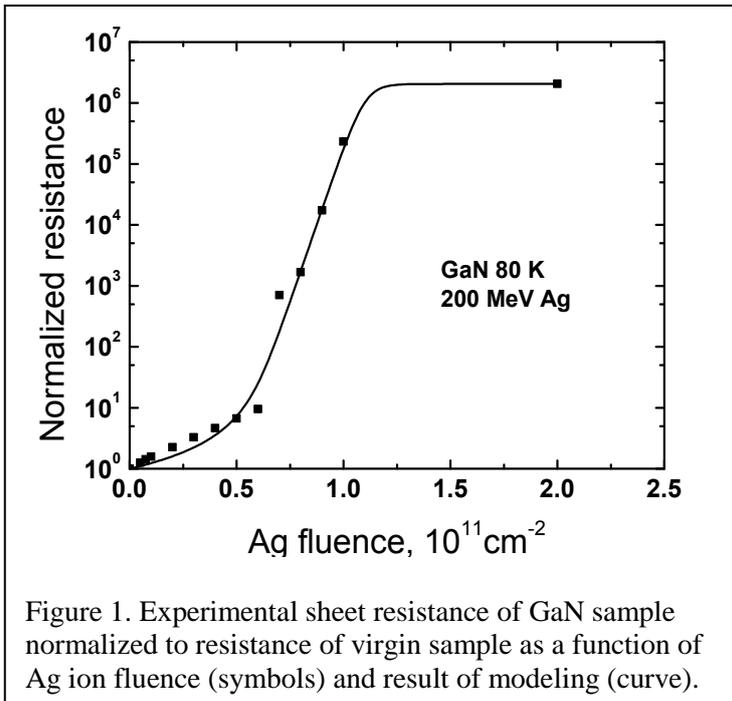
³ *Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi, Hauz khas, New Delhi, India*

It has been known for a long time that irradiation of epitaxial conducting GaN layers with accelerated ions leads to an increase of their sheet resistance. (See, for instance, [1, 2] and references therein) The resistance of these films can be grown by ~ 10 orders of magnitude as a result of damage of the lattice.

In earlier experiments on formation of electrical isolation layers in gallium nitride light ions with energies not higher than few MeV [3, 4] were used. It is obvious to suggest that resistivity degradation is mostly caused by formation of some stable complexes of point defects. Such complexes are formed of simplest point defects (SPDs) generated in the target by stopping ions. Conductivity of the sample can be decreased by these complexes due to following physical reasons:

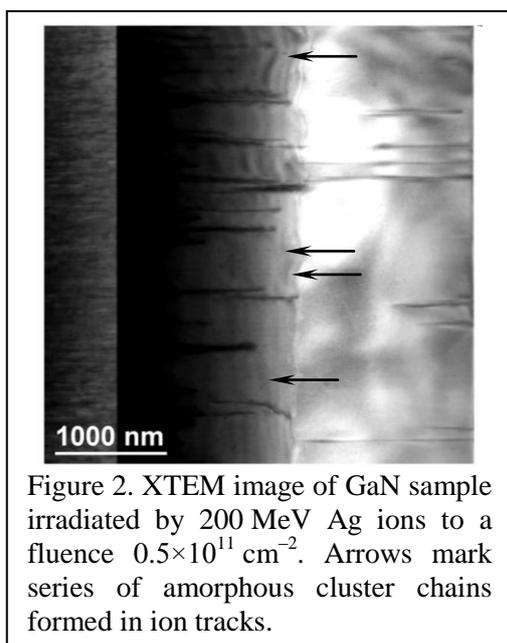
(1) Carrier mobility decreases due to enhanced scattering on defects; (2) free carrier concentration decrease due to carrier capture to deep defect levels which compensate shallow donor or acceptor levels; and (3) these shallow doping levels can disappear due to formation of complexes consist of that doping center and one or more point defects generated by stopping ion [1,2]. We exclude from the list of possible mechanisms the speculation on polycrystalline nature of GaN epitaxial layers and raise of inter-crystal potential barriers height during irradiation given in [5].

Shift to swift heavy ion irradiation (SHI) with energy ~ 1 MeV/amu, dramatically change spectrum of defect structures formed by irradiation. Nuclear energy losses become very small even for relatively heavy ions, whereas excitation of the electronic system of a target significantly increases. Inelastic energy loss could reach tens of keV/nm. So large energy deposition happened in a very small volume around straight ion trajectory could result in formation of disordered zones (tracks) along ion path. These tracks may have either amorphous or nanocrystalline structure [6-8] and could be continuous or consist of a number of separated zones along ion trajectory. They can appear after each ion impact (if electronic energy loss exceeds some threshold value) or as a result of overlapping of the damage formed



facility at the Inter-University Accelerator Center, New Delhi by 200 MeV $^{107}\text{Ag}^{14+}$ ions. Ion flux was 6.25×10^9 ions $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, target temperature was 80 K. The sheet resistivity of the GaN layers was measured *in-situ* by Van der-Pauw method not later than 10 minutes after the end of every irradiation to each fluence.

Fig. 1 illustrates measured resistivity with the fluence increase. Interestingly, shape of the experimental curve is very similar to one obtained in the case of much lower (few MeV) energy ion irradiation, when nuclear energy loss is much more pronounced in energy transfer [1-4], and no track formation is possible. According to SRIM simulations, inelastic energy loss of 200 MeV Ag ions in GaN is about 25 keV/nm [9]. Threshold energy for track formation in GaN was found to be ~ 15 keV/nm [7].



Thus tracks could be formed during irradiation. This is supported by Fig. 2, where XTEM image of a GaN sample irradiated to a fluence of $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ is presented. In the Fig. 2 one can see native dislocations threading from the sapphire substrate to sample surface and a few chains of separated amorphous clusters shown by arrows. These high-density regions have diameters about several nm. Moreover, earlier [10] in HRTEM image we have not found any significant amorphization at the surface or in the bulk after irradiation by 200 MeV

Ag ions to a fluence $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Let us estimate relative volume of amorphous zones formed within tracks, assuming them discontinuous with one third of its volume being amorphized. Average cross section area of track created in GaN by 104 MeV Pb ion (having almost same 24 keV/nm energy loss) will be less than $\sim 50 \text{ nm}^2$ as follows from high resolution plain view TEM images given in [7]. Thus, total amorphized area, which we consider as switched off from conductive state, will be less than ~ 0.03 after target irradiation to highest experimental fluence of $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Such a low value will not significantly affect sample resistivity $R_s = f(\Phi)$. On the other hand, nuclear energy loss of 200 MeV Ag ion in GaN is about 70 eV/nm [9]. Hence, it will generate enough simple point defects to determine the observed effect in a similar manner to a few MeV irradiation case.

In a few MeV ion case, the mostly probable mechanism of resistivity increase is formation of complexes consisting of a doping atom and SPD generated by stopping ion. Thus the dopant becomes electrically inactive and resistivity of the epitaxial layer increases. Considering that simple model [1, 2], we derive following equation describing ion fluence Φ and concentration of defect-dopant complexes n_d :

$$\ln(1 - n_d/n_i) = \alpha \tau n_d (1 - g \Phi/n_d), \quad (1)$$

g is the average density of point defect generation; n_i – initial dopant concentration; α – constant of dopant-point defect quasi-chemical reaction; τ – SPD lifetime before its recombination on unsaturated sinks. Sheet resistance will be expressed as

$$R_s = [e \mu N_s]^{-1} = [e \mu h (n_c + n_{th})]^{-1}, \quad (2)$$

where e – electron charge, μ – charge carrier mobility, N_s – sheet and n_c – volume concentration of free carriers, h – epitaxial layer thickness, $[e \mu h n_{th}]$ – sample resistance after irradiation to a high fluence. In the extreme conditions of low and high irradiation fluences [1, 2] Eq. (1) can be rewritten as follows:

$$n_d/n_i \ll 1 \quad n_c = n_i \exp[-\alpha \tau g \Phi / (1 + \alpha \tau n_i)] \quad (3)$$

$$(1 - n_d/n_i) \ll 1 \quad n_c = n_i (1 - n_d/n_i) = n_i \exp[\alpha \tau n_i] \exp[-\alpha \tau g \Phi] \quad (4)$$

Thus, either at low or at high fluences the dependence $\ln R_s = f(\Phi)$ would be linear and its slopes will be described by Eqs. (3) and (4). Straight lines reflecting both these irradiation regimes are clearly seen in Fig.1. This fact let us derive model parameters $\alpha \tau$ and g using experimental data.

Curve in the Fig presents the result of calculation of $R_s = f(\Phi)$ on the base of our model. Obtained values of fitting parameters were reasonable in compare to given in [2]: $\alpha \tau =$

$3.77 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$, $g = 6.23 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $n_i = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. It is seen that model and experimental data coincide quite well.

Indeed, formation of strongly disordered zones within track, neglected in our model, will also affect sheet resistance raising deviations between experimental data and simulated results. But if we consider amorphous zone as intrinsic semiconductor surrounded with n-GaN, electrons will need to overcome barrier to enter this zone. Thus, tracks will not act as a carrier sink. One more reason of these deviations is that not only charge carrier concentration but their mobility might depend on ion fluence, which was also neglected. However, mobility change will not strongly affect simulated $R_s = f(\Phi)$. Indeed, sample resistance changes up to 6 orders of magnitude whereas mobility will not drop more than 10 times [4].

In conclusion, SHI irradiation induced sheet resistivity change in GaN epilayer can be explained by mechanism suggested in [1, 2].

Work was supported by Russian RFBR grant 17-52-45145 and by DST of India.

1. A.I.Titov, S.O.Kucheyev, J. Appl. Phys. **92** (2002) 5740.
2. A.I.Titov, P.A. Karaseov, and S.O. Kucheyev, Semiconductors **38** (2004) 1179.
3. H. Boudinov, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagdish, and G. Li, Appl. Phys. Lett. **78**, (2001) 943.
4. S.O. Kucheyev, H. Boudinov, J.S. Williams, C. Jagdish, and G. Li, J. Appl. Phys. **91**, (2002) 4117.
5. C. Uzan-Saguy, J. Salzman, R. Kalish, V. Richter, U. Tish, S. Zamir, and S. Praver, Appl. Phys. Lett. **74**, (1999) 2441
6. D.K. Avasthi, G.K. Mehta Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring, Springer, 2011
7. M.Sall, I.Vonnet, F.Moisy, C.Grygiel, S.Jublot-Leclerc, S.Della-Negra, M.Toulemonde, E.Balanzat, J. Mater. Sci. **50** (2015) 5214.
8. S.O. Kucheyev, H.Timmers, J.Zou, S. Williams, and C. Jagdish, G.Li, J. Appl. Phys **95** (2004) 5360.
9. J.F.Ziegler, TRIM code, <http://www.srim.org>
10. A.Kumar, T.Kumar, A. Hähnel, D. Kanjilal and R. Singh, Appl. Phys. Lett., **104** (2014) 033507.

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОПЛЕНОЧНЫЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$

COMPOSITION, STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NANO-FILM SYSTEMS $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$

Б.Е. Умирзаков, Ё.С. Эргашов
B.E. Umirzakov, Y.S. Ergashov

*Ташкентский государственный технический университет
Узбекистан, 100095, Ташкент, ул. Университетская 2, тел.: (+998 71) 246-65-50,
e-mail: yergashev@rambler.ru*

In this work by the method of ion implantation in combination of heating obtained the heterostructure type of $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$. It is shown that between layers of SiO_2/Si and Si/CoSi_2 are formed transition layers with a thickness of 8-10 nm. The width of the band gap E_g of the CoSi_2 and SiO_2 nanolayers was determined.

В последние годы резко возрос интерес к получению и изучению свойств наноразмерных полупроводниковых сверхрешеток. Многослойные тонкопленочные наноструктуры, содержащие слои NiSi_2 и CoSi_2 имеют перспективы в создании МДП-, ПДП-структур, омических контактов, барьерных слоев, электронных и магнито-запоминающих устройств [1-3]. Подобные структуры обычно создаются методом МЛЭ. При создании слоев MeSi_2 основное внимание уделяется уменьшению до минимума поверхностной концентрации кислорода, который приводит к существенному увеличению ρ контакта и уменьшению диффузии атомов Me в Si . Для избавления от кислорода во многих случаях между кремнием и пленкой кобальта создается диффузионный барьер, путем нанесения сверхтонких пленок Ti , Ta и W [2, 4,5]. Одним из перспективных методов создания наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностной области полупроводниковых и диэлектрических пленок является низкоэнергетическая ионная имплантация [6,7]. В [8] предложена методика получения двухслойных наноразмерных фаз CoSi_2 в различных глубинах Si имплантацией Co^+ в Si с вариацией энергии в пределах $E_0=1-40$ кэВ.

В данной работе мы попытались получить двухслойные гетероструктура типа $\text{SiO}_2/\text{Si} /\text{CoSi}_2/\text{Si}$. Для этого в $\text{Si}(111)$ сначала имплантировались ионы Co^+ с высокой энергией ($E_0=20-30$ кэВ), а затем ионы O_2^+ с низкой энергией ($E_0=1-5$ кэВ). Исследование проводились с исследованием методов ОЭС, УФЭС и измерения интенсивности проходящего и отраженного света.

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности оже-пика Co (765 эВ) от глубины для Si , имплантированного ионами Co^+ с $E_0 = 25$ кэВ до и после прогрева при $T = 900$ К. Из рис. 1 видно что в обоих случаях кривые $I_{\text{Co}}(h)$ проходят через максимум, который располагается на глубине 20 – 25 нм. После прогрева интенсивность пика I_{Co} в области

максимума существенно увеличивается (в 1,5 – 2 раза), а полуширина кривой $I_{Co}(h)$ – уменьшается и составляет $\sim 10 - 12$ нм. Анализ результатов ОЭС показал, что после отжига в приповерхностном слое на глубине 24 – 25 нм формируется слой $CoSi_2$ с толщиной $\sim 12 - 15$ нм. Для этой системы были сняты зависимости интенсивности I проходящего света от энергии (длины волны) фотонов (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в случае чистого кремния интенсивности света I_{CoSi_2}/I_{Si} резко уменьшается, начиная с $h\nu = 1,0$ эВ, а в случае Si с внутренним нанослоем $CoSi_2$ – с $h\nu = 0,5$ эВ, где I_{Si} – интенсивность света проходящий через чистый монокристалл Si, а I_{CoSi_2} – через Si с нанослоем $CoSi_2$. Экстраполяция этих кривых к оси $h\nu$ показало, что для пленок Si и $CoSi_2$ значения E_g соответственно равны $\sim 1,1$ и $0,6$ эВ. Затем этот же образец бомбардировался ионами O_2^+ с низкой энергией $E_0 = 4$ кэВ при $D = 8 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. После прогрева при $T = 800$ К образовалась систем типа $SiO_2/Si/CoSi_2/Si(111)$ с переходными слоями (рис.3).

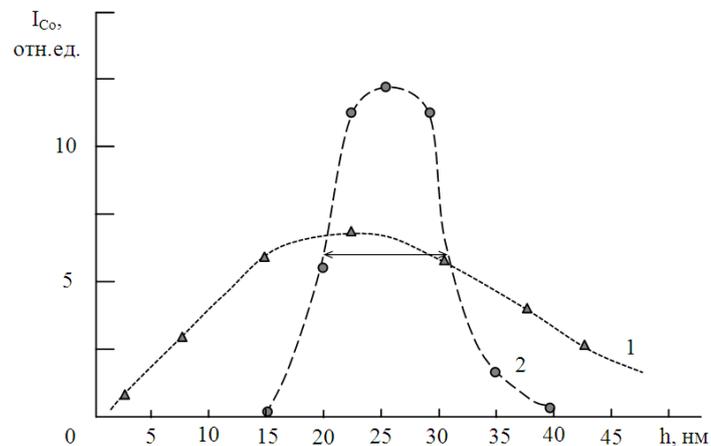


Рис. 1. Изменение интенсивности оже-пика Co по глубине для Si, имплантированного ионами Co^+ с $E_0 = 25$ кэВ при $D = 10^{17}$ см $^{-2}$, 1 – до отжига, 2 – после прогрева при $T = 900$ К в течении 30 мин.

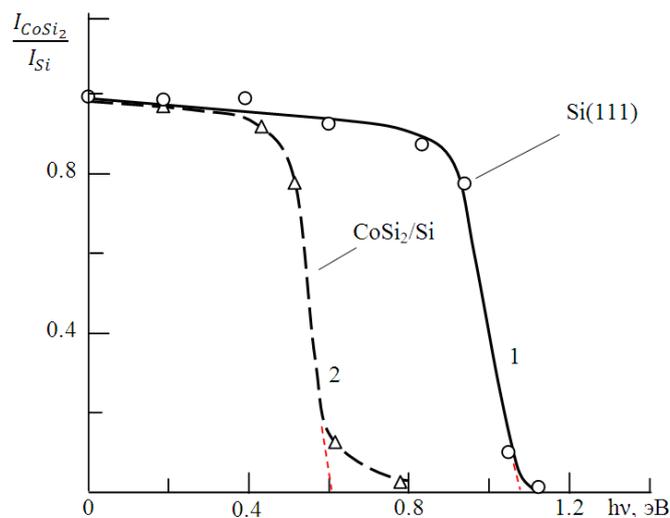


Рис. 2. Зависимости интенсивности проходящего света от энергии фотонов для: 1 – Si (111), 2 – Si с нанослоем $CoSi_2$ на глубине 18 – 28 нм.

Толщина поверхностной пленки SiO_2 составляла 4 – 4,5 нм. Между слоями SiO_2 и CoSi_2 имеется слой Si с толщиной ~ 8 нм. Подобные структуры очень важны для создания приборов, основанных на эффективном поглощении световых лучей в широкой области энергии.

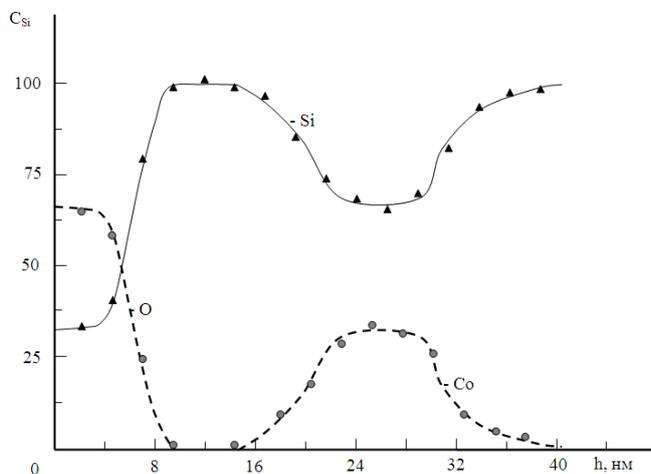


Рис. 3. Профили распределения атомов Si, O и Co по глубине системы $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$. За 100% принята концентрация хорошо очищенной поверхности Si.

Для использования подобных структур в создании солнечных элементов вместо пленки SiO_2 необходимо формировать пленки с шириной запрещенной зоны ~ 2 – 2,5 эВ.

Таким образом метод низкоэнергетической ионной имплантации является эффективным средством получения наноразмерных структур как на поверхности так и в приповерхностном слое полупроводников.

1. Bei Li, Jiandin Liu. CoSi_2 -coated Si nanocrystal memory // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084905.
2. Рудаков В.И., Денисенко Ю.И., Наумов В.В., Симакин С.Г. // Письма в ЖТФ, 2011, том 37, вып. 3, С. 36 – 44.
3. Алтухов А.А., Жирнов В.В. // Тонкие пленки в электронике: Материалы II-го Всесоюзного межотраслевого совещания. – Москва-Ижевск, 1991. – С. 15-22.
4. Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р., Молодцов С.Л., Вялых Д.В. // ФТТ, 2003, т.45, вып.8, С.1519 – 1522.
5. Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. с. 24 – 29.
6. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Курбанов Х.Х. // Поверхность. 2011. № 7. С. 91.
7. Муродкobilов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. 2013. №10. С.58.
8. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 4. с. 24

ФОРМИРОВАНИЕ *p*- СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ

GaAs ПРИ ЕЁ ОЧИСТКЕ ИОНАМИ Ar⁺

FORMATION OF A *p*- LAYER ON THE GaAs-SURFACE IN ITS ETCHING BY Ar⁺ IONS

В.М. Микушкин¹⁾, В.В. Брызгалов¹⁾, С.Ю. Никонов¹⁾, А.П. Солоницына¹⁾,
Д.Е. Марченко²⁾

V.M. Mikoushkin¹⁾, V.V. Brysgalov¹⁾, S.Yu. Nikonov¹⁾, A.P. Solonitsyna¹⁾,
D.E. Marchenko²⁾

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,
Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

²⁾ *Helmholtz-Zentrum BESSY II, German-Russian Laboratory, D-12489 Berlin, Germany*

Abstract. Wide usage of the ion etching method for surface cleaning makes research of the properties of the etched surfaces topical. The core-level and valence band electronic structure of the near-surface layer of *n*-GaAs (100) wafer has been studied by synchrotron-based photoelectron spectroscopy before and after etching the native oxide layer by an Ar⁺ ion beam. Formation of the *p*-type conductivity has been revealed in the irradiated layer several nm thick. The effect is assumed to be caused by creation of the acceptor antisite defects when Ga atoms occupy the As position.

Травление пучками ионов Ar⁺ широко используется для очистки поверхности материалов от слоя адсорбатов и собственных оксидов, как для исследования свойств материалов, так и для проведения разнообразных технологических операций, направленных на создание электронных приборов [1, 2]. Исследование очищенных ионным травлением поверхностей такими поверхностно-чувствительными методами, как методы электронной спектроскопии, позволяет получать важную информацию об элементном и химическом составе материала в предположении, что состав объёма и исследуемого приповерхностного слоя толщиной 1-3 нм одинаковы. Однако данное предположение верно далеко не всегда. Оно не выполняется в таком исключительно важном полупроводнике, как GaAs. В работах [3 - 7] был обнаружен и исследован эффект обогащения облученного приповерхностного слоя галлием за счет преимущественного распыления атомов мышьяка. Эффект проявляется в широком диапазоне энергий облучающих ионов и достигает высокого отношения концентрации галлия и мышьяка [Ga]/[As] = 1.45 [5,6]. В настоящей работе было показано, что приповерхностно-

стный слой GaAs в результате ионного облучения не только обогащается галлием, но и становится слоем *p*-типа, даже если изначально он обладал проводимостью *n*-типа.

Эксперимент проводился в сверхвысоком вакууме на Российско-Германском канале накопительного кольца BESSY-II (Берлин) с помощью фотоэлектронного спектрометра “Mustang”, снабжённого полусферическим энергоанализатором. Энергетическое разрешение спектрометра составляло $\Delta E_e \sim 300$ мэВ. Регистрировались фотоэлектроны, испускаемые под нормальным углом. Пластина GaAs(100) *n*-типа ($n \sim 10^{18}$ см⁻³) исследовалась до и после облучения ионами Ar⁺ с энергией $E_i = 2500$ эВ непосредственно в вакуумной системе спектрометра.

На Рис. 1 представлены фотоэлектронные спектры галлия Ga3d, измеренные до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) ионного травления с дозой, достаточной для удаления слоя собственных оксидов. Процесс удаления оксидов контролировался по фотоэлектронному пику кислорода O1s. Спектры измерены при энергии фотонов $h\nu = 150$ эВ и приведены в шкале энергии связи электронов (E_B), отсчитываемой от уровня Ферми. Спектр исходной поверхности состоит из широкого пика с центром при энергии $E_B = 20.5$ эВ, соответствующей фазе Ga₂O₃ [1, 2], что свидетельствует о формировании смеси элементарных оксидов при окислении приповерхностного слоя GaAs. Энергия связи пика Ga3d после удаления слоя собственных оксидов практически совпадает со значением, полученным авторами ранее [9], и с точностью до 0.1 – 0.2 эВ согласуется с данными, опубликованными для кристаллических, аморфных, химически и ионно-травленных поверхностей GaAs [1, 2]. Близость значений энергии связи, полученных для разных поверхностей, свидетельствует о слабой зависимости химического состояния атома Ga и его ближнего окружения в GaAs от степени кристалличности материала. Однако при сравнении данных различных авторов необходимо предположить, что все

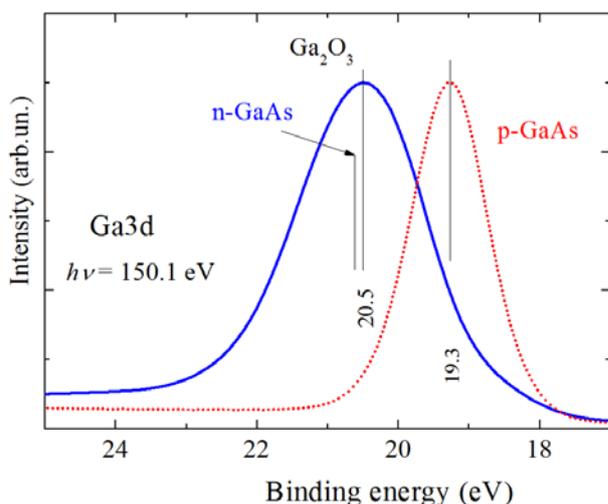


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры Ga3d исходной пластины *n*-GaAs (100) со слоем собственного оксида (сплошная линия) и этой же пластины после удаления оксидного слоя пучком ионов Ar⁺ с энергией $E_i = 2500$ эВ (пунктирная линия). Энергия фотонов со $h\nu = 150$ эВ.

значения E_B были получены для одного и того же типа проводимости (*p* или *n*). В противном случае разброс данных должен был бы быть порядка ши-

рины запрещённой зоны GaAs ($\Delta E_g = 1.42$ эВ), поскольку энергия связи, отсчитываемая от уровня Ферми, возрастает на величину $\sim \Delta E_g$ при переходе от *p*- к *n*-типу проводимости. На Рис. 1 указано значение энергии связи Ga3d в GaAs *n*-типа, которое практически совпадает с центром пика Ga₂O₃. Ниже показано, что значения энергии связи Ga3d в GaAs, полученные в работах [1, 2, 9], относятся к GaAs *p*-типа.

Вывод о типе проводимости слоя, облучённого ионами, следует из фотоэлектронного спектра валентной зоны поверхности исследуемой пластины *n*-GaAs (100) после её травления пучком ионов Ar⁺. Спектр представлен на Рис. 2 и характеризует плотность заполненных состояний электронов валентной зоны с максимумом в области $\Delta E_B \sim 2$ эВ. Видно, что край валентной зоны примыкает к уровню Ферми. Хвост выше уровня Ферми связан с конечным энергетическим разрешением спектрометра. Экстраполяция края спектра даёт положение вершины валентной зоны, которое, как видно из рисунка, всего на 0.1 эВ ниже уровня Ферми. Близость вершины валентной зоны к уровню Ферми доказывает, что ионная бомбардировка приводит к изменению типа проводимости и формированию на поверхности GaAs ионно-модифицированного нанослоя *p*-типа. На Рис. 3 пунктирной кривой показан модельный спектр GaAs *n*-типа, который получается сдвигом спектра *p*-GaAs в сторону больших энергий связи на величину порядка ширины запрещённой зоны.

Преобразование типа проводимости слоя при его травлении ионами Ar⁺ естественно связать с преимущественным распылением атомов мышьяка и обогащением облученного слоя галлием. На Рис.3 представлен дважды дифференцированный Ga3d фотоэлектронный спектр, полученный для пластины GaAs после удаления оксидного слоя пучком ионов Ar⁺. (Соответствующий исходный спектр приведён на Рис.1.)

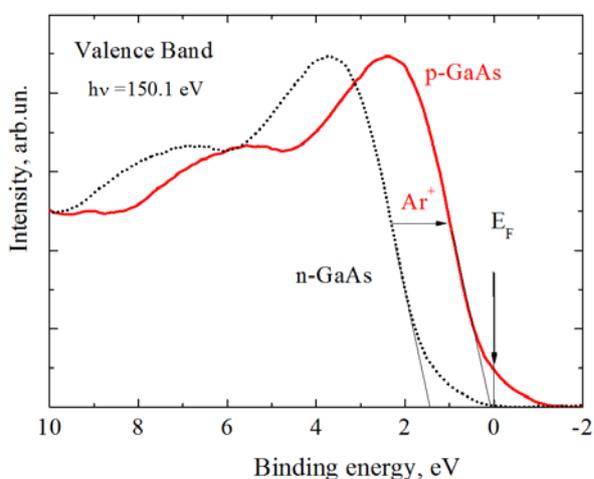


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр валентной зоны нанослоя *p*-GaAs, сформированного на поверхности *n*-GaAs(100) бомбардировкой ионами Ar⁺ (сплошная линия), и модельный спектр валентной зоны образца *n*-GaAs(100) (пунктирная линия).

Двойное дифференцирование позволяет выявить слабо различимые особенности исходного спектра, такие, например, как положение пиков спин-орбитального расщепления ($3d_{3/2}$, $3d_{1/2}$).

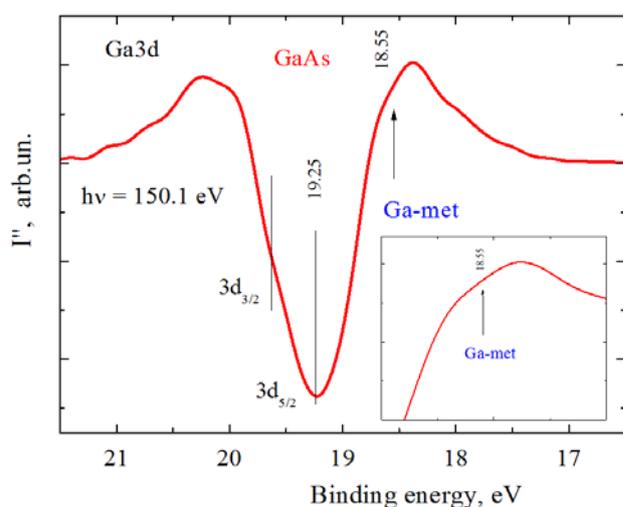


Рис. 3. Дважды дифференцированный фотоэлектронный спектр Ga3d пластины GaAs после удаления оксидного слоя пучком ионов Ar⁺.

На Рис.3 видна особенность избыточного (не находящегося в фазе GaAs) галлия в металлической фазе ($E_B = 19.55$ эВ). Значительная часть избыточных атомов Ga может также зани-

мать место атомов As и образовывать акцепторные дефекты типа “antisite defects”, придающие материалу проводимость *p*-типа. При этом концентрация легких легирующих донорных атомов, благодаря которым исходная пластина GaAs обладает проводимостью *n*-типа, уменьшается вследствие их преимущественного распыления.

Таким образом, очистка поверхности GaAs ионами Ar⁺ приводит в формированию *p*-GaAs слоя толщиной в несколько нм. Эффект проявляется как в примыкании края валентной зоны к уровню Ферми, так и в сдвиге остовных уровней в сторону меньших энергий связи на величину, сравнимую с шириной запрещенной зоны. Показано, что ряд известных данных об энергиях связи остовных электронов, широко используемых для идентификации химического состояния атомов в GaAs, относится к полупроводнику *p*-типа. Трансформация типа проводимости связана с преимущественным распылением As, обогащением облученного слоя галлием и образованием Ga-антиузельных акцепторных центров. Обнаруженный процесс необходимо учитывать при исследовании химического состава и электронной структуры GaAs поверхностно-чувствительными методами, использующими ионную очистку поверхности.

Авторы благодарят Гельмгольц-центр (BESSY II, Berlin) за предоставленную возможность выполнить эксперименты с использованием синхротронного излучения.

- [1] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy”, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
- [2] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [3] I. L. Singer, J. S. Murday, J. Comas, J. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 161.
- [4] S. Valeri, M. Lolli, Surf. Interface Anal. **16** (1990) 59.
- [5] J.B. Malherbe, W.O. Barnard, I. LeR. Strydom, C.W. Louw, Surf. Interf. Anal. **18** (1992) 491.
- [6] H. Gnaser, B. Heinz, W. Bock, H. Oechsner, Phys. Rev. B **52** (1995) 14086.
- [7] Y. Mizuhara, T. Bungo, T. Nagatomi, and Y. Takai, Surf. Interface Anal. **37** (2005) 343.
- [8] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, Yu.S. Gordeev, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsina, A.A. Zhuravleva, M.M. Brzhezinskaya, Phys. Status Solidi C **6** (2009) 2655.

ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ ИОНАМИ Ar^+ НА СОСТАВ СЛОЯ СОБСТВЕННОГО ОКСИДА GaAs

EFFECT OF THE Ar^+ ION IRRADIATION ON THE COMPOSITION OF THE GaAs NATIVE OXIDE LAYER

В.М. Микушкин¹⁾, В.В. Брызгалов¹⁾, С.Ю. Никонов¹⁾, А.П. Солоницына¹⁾,
Д.Е. Марченко²⁾

V.M. Mikoushkin¹⁾, V.V. Brysgalov¹⁾, S.Yu. Nikonov¹⁾, A.P. Solonitsyna¹⁾,
D.E. Marchenko²⁾

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,
Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

²⁾ *Helmholtz-Zentrum BESSY II, German-Russian Laboratory, D-12489 Berlin, Germany*

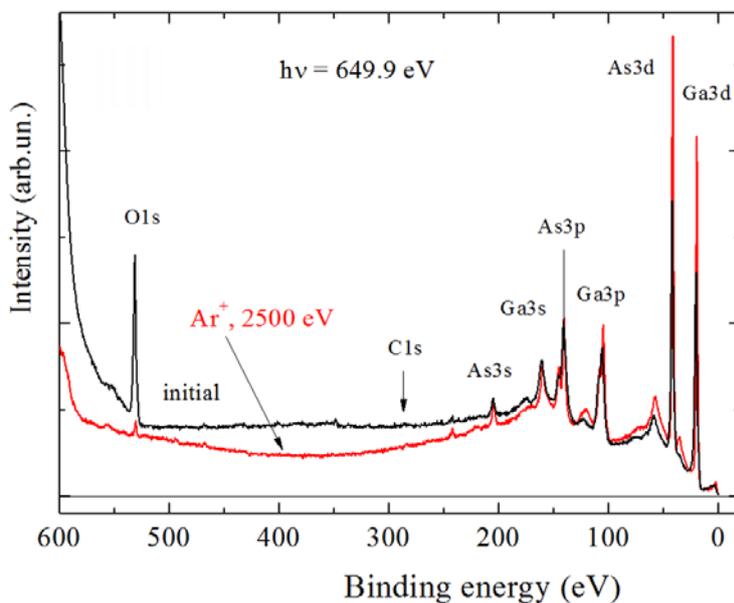
Abstract. The drawback of the commercially important semiconductor GaAs is a poor dielectric quality of its oxides. To tap the approach to improving the quality of the *n*-GaAs wafer native oxide layer, it has been slightly irradiated with Ar^+ ions of energy $E_i = 2500$ eV and studied by synchrotron-based photoelectron spectroscopy to control the elemental and chemical compositions. Ion induced transformation of the As_2O_3 phase into the As^0 one diffusing away has been revealed. As a result, the native oxide layer was essentially enriched by the Ga_2O_3 phase which is known to be a quite good dielectric with the bandgap width as high as 4.9 eV.

GaAs и полупроводники на его основе играют большую роль в современной высокочастотной электронике благодаря высокой подвижности их электронных носителей тока [1]. Существенным недостатком этих полупроводников является низкое качество диэлектрических слоёв оксидов GaAs. Элементный и химический состав слоёв GaAs, окисленных разными способами, исследовался в ряде работ методом фотоэлектронной спектроскопии и другими методами [2-8]. Было установлено, что окисленные слои состоят из смеси оксидов Ga_2O_3 , As_2O_3 и As_2O_5 . Наличие границ раздела химических фаз и плохие диэлектрические свойства оксидов мышьяка обуславливают большие токи утечки окисленных слоёв. Очевидно, что удаление оксидов мышьяка и формирование сплошной фазы Ga_2O_3 могло бы уменьшить эти токи. Действительно, в термических оксидах отношение концентраций этих элементов достигает величины $[\text{Ga}]/[\text{As}] \sim 1.2$ [4] вследствие относительно высокой летучести оксидов мышьяка. В настоящей работе в слое собственного оксида GaAs, образующегося при комнатной температуре на воздухе, наблюдалось ещё более значительное увеличение указанного

отношения благодаря облучению слоя ионами Ar^+ , которое приводило к полному распаду оксида мышьяка, образованию элементарного мышьяка и его последующей диффузии за пределы исследуемого слоя. В результате был получен слой, в котором концентрация Ga почти в три раза превысила концентрацию As.

Эксперимент проводился в сверхвысоком вакууме на Российско-Германском канале накопительного кольца BESSY-II (Берлин) с помощью фотоэлектронного спектрометра “Mustang”, снабжённого полусферическим энергоанализатором [9]. Энергетическое разрешение спектрометра составляло $\Delta E_e \sim 300$ мэВ. Регистрировались фотоэлектроны, испускаемые под нормальным углом. Спектры приведены в шкале энергии связи электронов (E_B), отсчитываемой от уровня Ферми. Пластина GaAs(100) *n*-типа ($n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) облучалась ионами Ar^+ с энергией $E_i = 2500$ эВ непосредственно в вакуумной системе спектрометра.

На Рис. 1 приведены обзорные фотоэлектронные спектры пластины *n*-GaAs (100) со слоем собственного оксида (“initial”) и той же пластины после удаления оксидного слоя ионами Ar^+ (2500 эВ). Видно, что исследуемый и контрольный спектры не содержат признаков примесей. Оксидный слой исходной пластины был облучён пучком ионов Ar^+ с малой дозой ($D \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ ions/cm}^2$), достаточной только для удаления слоя углеродосодержащих молекул и нанесения радиационных повреждений, связанных с выходом атомов из узлов решётки. Спектр исходного образца демонстрирует отсутствие углеродного пика и наличие интенсивного кислородного. Практически полное исчезновение кислородного пика после ионного травления свидетельствует об удалении оксидного слоя. Измерение относительных интенсивностей линий галлия (Ga3d) и мышьяка (As3d) с учётом коэффициентов элементной чувствительности позволяет получить относительное содержание этих



относительное содержание этих элементов в слое порядка длины свободного пробега (λ) соответствующих фотоэлектронов.

Рис. 1. Обзорные спектры фотоэлектронов пластины *n*-GaAs (100) со слоем собственного оксида, облучённого пучком ионов Ar^+ малой дозы (initial), и этой же пластины после удаления оксидного слоя ионами Ar^+ (2500 эВ). Энергия фотонов $h\nu = 650$ эВ.

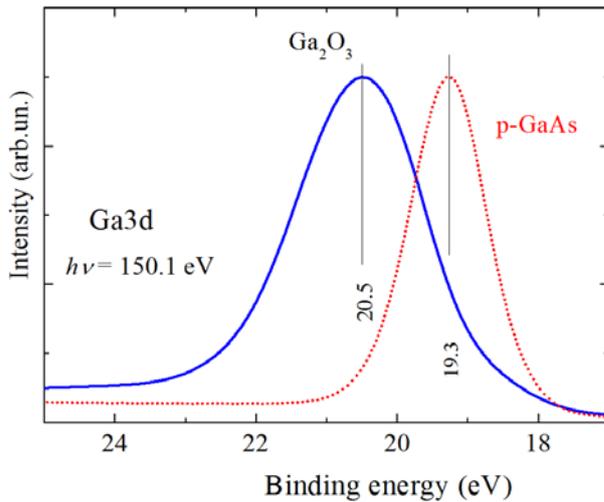
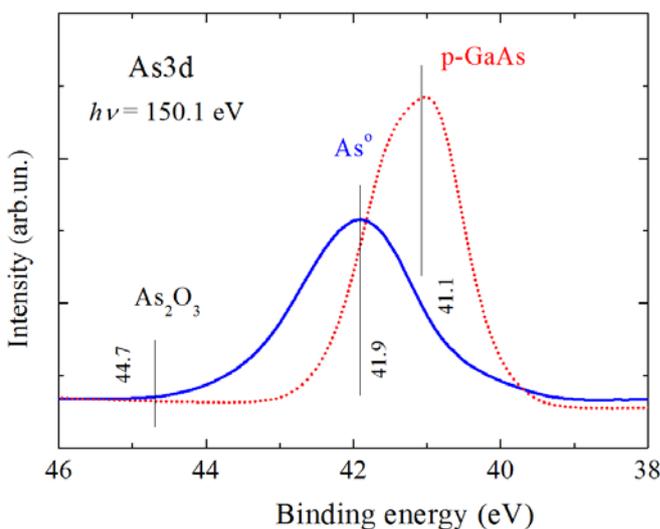


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Ga3d исходной пластины *n*-GaAs (100) со слоем собственного оксида (сплошная линия) и этой же пластины после удаления оксидного слоя пучком ионов Ag⁺ с энергией E_i = 2500 эВ (пунктирная линия). Энергия фотонов $h\nu = 150$ эВ.

Для фотонов с энергией $h\nu = 150$ эВ длина свободного пробега составляет $\lambda \sim 1$ нм [10], а относительное содержание элементов достигает неожиданно большой величины $[Ga]/[As] =$

2.8, которая почти в три раза превышает обогащение галлием в слое термического оксида [4]. Очевидно, причина наблюдаемого обогащения кроется в ионном облучении оксидного слоя. Чтобы её понять, было исследовано химическое состояние галлия и мышьяка.

На Рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры галлия Ga3d, измеренные до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) удаления слоя собственных оксидов. Энергия связи (E_B = 19.3 эВ) пика Ga3d контрольного спектра атомно-чистой поверхности GaAs практически совпадает с известными значениями [11]. Спектр исходной поверхности состоит из одного широкого пика (E_B = 20.5 эВ), соответствующего фазе оксида галлия Ga₂O₃ [2]. Ожидалось, что спектр мышьяка As3d обнаружит известные фазы его оксидов As₂O₃ и As₂O₅. Однако спектр, представленный на Рис.3, демонстрирует совсем иную картину. В спектре мышьяка, содержащегося в оксиде, образованном на воздухе при комнатной температуре наблюдается всего один пик, положение которого (E_B = 41.9 эВ) соответствует фазе элементарного мышьяка. При этом линия контрольного спектра атомно-чистой поверхности GaAs совпадает с известными значениями [11]. Анализ химического состава позволяет определить



ного спектра атомно-чистой поверхности GaAs совпадает с известными значениями [11]. Анализ химического состава позволяет определить

Рис. 3. Фотоэлектронные спектры As3d исходной пластины *n*-GaAs (100) со слоем собственного оксида (сплошная линия) и этой же пластины после удаления оксидного слоя пучком ионов Ag⁺ с энергией E_i = 2500 эВ (пунктирная линия). Энергия фотонов $h\nu = 150$ эВ.

относительное содержание обнаруженных химических фаз с учётом их стехиометрии: $[Ga_2O_3]/[As] = 4.2$. Это означает, что 80 % атомов наблюдаемого оксидного слоя составляет фазу Ga_2O_3 , ширина запрещённой зоны которой достигает 4.9 эВ.

Обнаружение элементарного мышьяка позволяет описать возможный механизм обогащения ионно-модифицированного слоя собственного оксида GaAs диэлектрической фазой Ga_2O_3 . Облучающие ионы и вторичные ионные каскады разрушают кислородные связи, выводя атомы из узлов кристаллической решётки. При этом вероятность повторного окисления мышьяка оказывается значительно меньшей, чем галлия. Атомы мышьяка диффундируют к поверхности и покидают образец, частично образуя мышьяковый сегрегат. Образующийся при облучении атомарный и молекулярный кислород, не участвовавший в повторном окислении, также покидает образец.

Таким образом, исследование элементного и химического состава слоя собственного оксида GaAs, облучённого пучком ионов Ar^+ с энергией $E_i = 2500$ эВ, позволило обнаружить обогащение слоя атомами галлия, которое в три раза превышает обогащение, наблюдавшееся ранее в термическом оксиде. Показано, что обнаруженное трёхкратное превышение элементного содержания галлия соответствует доминированию фазы Ga_2O_3 в ионно-модифицированном слое собственного оксида. Содержание этой диэлектрической фазы с шириной запрещённой зоны около 5 эВ достигает 80 ат.%. Обнаружен избирательный и полный распад оксида мышьяка и переход его в элементарное состояние с последующей диффузией за пределы исследуемого слоя. При этом кислород в атомарном и молекулярном виде, не успевший принять участие в восстановительном окислении галлия, также покидает оксидный слой. В результате диэлектрические свойства оксидного слоя значительно улучшаются.

Авторы благодарят Гельмгольц-центр-Берлин (HZB) и Российско-Германскую лабораторию на синхротроне BESSY II за предоставленную возможность выполнить эксперименты с использованием синхротронного излучения.

- [1] A.G. Baca, C.I.H. Ashby, *Fabrication of GaAs devices*, IET, London, United Kindom, 2005.
- [2] G.P. Schwartz, G.J. Gualtieri, G.W. Kammlott, B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1737 (1979).
- [3] J.P. Contour, J. Massies, A. Saletes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L563 (1985).
- [4] T. Ishikawa, H. Ikoma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3981 (1992).
- [5] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry, *Phys. Rev. B* **49**, 11159 (1994).
- [6] C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J.L. Sullivan, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 126 (2001).
- [7] M. Rei Vilar, J. El Beghdadi, F. Debontridder, R. Artzi, R. Naaman, A. M. Ferrara, A. M. Botelho do Rego, *Surf. Interface Anal.* **37**, 673 (2005).
- [8] L. Feng, L. Zhang, H. Liu, X. Gao, Z. Miao, H. Cheng, L. Wang, S. Niu, *Proc. SPIE* **8912**, 89120N (2013).
- [9] S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh et al., *Nucl. Instr. Meth. A* **505**, 718 (2003).
- [10] C. J. Powell, A. Jablonski, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A* **54**, 601 (2009).
- [11] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1983.

MAGNETORESISTANCE IN GaMnAs PREPARED BY Mn ION IMPLANTATION AND HELIUM ION BEAM INDUCED EPITAXIAL CRYSTALLIZATION

ChienHsu Chen^{*1}, Nai-Hui Chen² and Chien-Ping Lee²

^{1,*} *Accelerator Laboratory, Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing Hua University, HsinChu 30013, Taiwan, e-mail: akiracc@gmail.com;*

² *Department of Electronics and Engineering, National Chiao Tung University, HsinChu 30010, Taiwan*

In this study, we used Mn ion implantation and following with helium ion irradiation to prepare GaMnAs thin film. In order to improve the doping concentration, we used Mg as co-implantation element at the same depth with Mn ions. Then we used electron transmission microscopy, X-ray diffraction, extended X-ray absorption fine structure, X-ray absorption spectrum, and Raman scattering to analyze the crystalline of Mn implanted GaAs layer. And these results showed Mn implanted layer recrystallized into GaMnAs without observable secondary phase or surface precipitation. After prepared the GaMnAs thin film, we demonstrated magneto-transport measurement to investigate the magnetic and electronic properties, and the preliminary results show the prepared GaMnAs has room temperature magnetoresistance.

The GaMnAs diluted magnetic semiconductor (DMS) has attracted much attention for the past two decades due to its potential application in spintronics and its physical models[1, 2]. The GaMnAs DMS is the most well-study material of the III-V based ferromagnetic DMSs[1, 3]. But it is also notorious that relative difficult to fabricate because of the low solubility of transition elements in III-V semiconductors. Low temperature molecular beam epitaxy (LT-MBE) is well-known reliable method to make the GaMnAs thin film[1, 3]. The samples prepared by LT-MBE show carrier mediated ferromagnetism at low temperature, and remain the ferromagnetism up to 173K[4]. In order to operate the DMS-based device under room temperature, many groups have tried to increase the Mn doping concentration, but it usually causes serious secondary phase precipitation in the thin film or out to the surface[5].

Ion implantation is a flexible tool to dope the impurities into materials. Especially, ion implantation can dope the impurities over solubility of materials in non-equilibrium. In this study, we want to use ion implantation to cooperate Mn ions into GaAs substrate to make GaMnAs thin film. Due to ion implantation will introduce damage in the region that ions passed or stopped, so the subsequent annealing is necessary to remove it. Thermal annealing

process is usually needed to repair the damage in the crystal caused by implantation. However, traditional thermal annealing process usually cause serious secondary phase precipitate in the GaMnAs layer. To avoid secondary phase form in the Mn implanted layer, we use Helium Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization (He-IBIEC) as an annealing method[6]. The penetrating helium ion will heat the damage region and regrowth the thin film in a very short time to keep Mn atoms from being gathering and precipitating into secondary phase clusters. In the previously studies, we have concluded that the IBIEC annealed sample can be regrowth without forming secondary phase or precipitation. And XMCD result also shows its carriers are spin-polarized. In this study, we finally successful obtain its magnetoresistance and we analyze the field dependence and magnetoresistance and try to reveal the mechanism of the origin of its ferromagnetism.

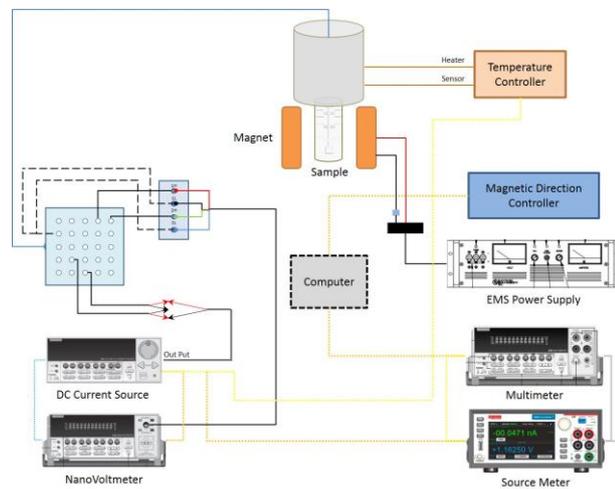


Figure 1 The Figure shows the measurement system.

Before implantation, atomic layer chemical vapor deposition (ALD) was used to growth a 10 nm Al₂O₃ on the semi-insulating (001) GaAs wafer. This capped oxide is used to protect the surface of thin film from implantation (Mn⁺) or irradiation (He⁺) damage. In the beginning, we use 80keV Mn to implant GaAs for structure analysis. In order to obtain more magnetic moment in magnetic measurement, then Mn ions was implanted into the prepared sample with 150 and 300keV respect to $3.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The implantation was done under room temperature. The corresponding atomic concentration was 2.6 % of Mn. In order to increase the dopant concentration, we co-implanted Mg ions into GaAs with same ion range of Mn to make same distribution profile in GaAs. Due to the Mn and Mg implantation will damage GaAs crystal, a post-annealing procedure was necessary to remove it. In this study, we use helium-IBIEC as annealing method. And we use 1MeV helium ions to

annealing the sample to compare the regrowth quality. The temperature of the substrate during IBIEC treatment were kept below 573K in case of possible secondary phase formation in the GaMnAs layer. The low temperature magneto-transport measurement system shows in Fig. 1. Due to the variation of magnetic field dependence magnetoresistance is very small. And it might affect by the current inject direction, so in this study, we use direct current (DC) current source to for the magnetotransport measurement. Under this requirement, we used Keithley 6221 programmable current source and Keithley 2182A Nanovolt meter to carry out their resistance.

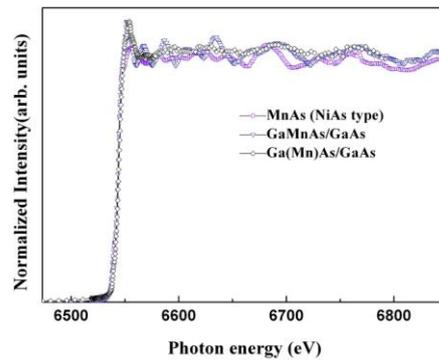


Figure 2 The result of EXAFS, we compare our result with MnAs and Ga(Mn)As (growth by LT-MBE) samples.

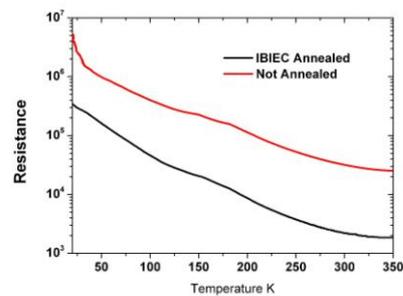


Figure 2 Temperature dependence resistance was carrier by the measurement system show in Fig. 1, here we shows the resistance of as-implanted sample and IBIEC annealed sample. It can be seen that the resistance of IBIEC-annealed sample drop over an order.

In this study, we are the first time to get room temperature magnetoresistance which has memory effect by its experienced applied direction current or magnetic field. It is the evident

that the carriers in the GaMnAs made by IBIEC are spin polarized. This result is in agree with our previously XMCD study. In conclusion, we have succeed to fabricate room temperature ferromagnetic GaMnAs using Mn ion implantation and following with IBIEC annealing.

Reference:

- [1] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 363-365.
- [2] F. Matsukura, A. Oiwa, A. Shen, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, H. Ohno, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Growth and properties of (Ga, Mn) As: A new III-V diluted magnetic semiconductor, *Applied Surface Science*, 113-114 (1997) 178-182.
- [3] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Segm, uuml, A. Iler, L.L. Chang, L. Esaki, Diluted magnetic III-V semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 1849.
- [4] A.M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, M. Tanaka, High Temperature Ferromagnetism in GaAs-Based Heterostructures with Mn δ Doping, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 017201.
- [5] J.S. Lee, J.D. Lim, K.S. Suh, S.B. Shim, Y.D. Park, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, Y.S. Kim, Z.G. Khim, R.G. Wilson, AC transport measurement of Mn ion-implanted p+-GaAs:C, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276 (2004) E1573-E1574.
- [6] C.H. Chen, H. Niu, C.Y. Cheng, H.H. Hsieh, S.C. Wu, Re-crystallization of Mn implanted GaAs by He⁺ ion irradiation, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 266 (2008) 1734-1736.

ION BEAM-ENABLED CMOS-COMPATIBLE MANUFACTURING OF SETs OPERATING AT ROOM TEMPERATURE

K.-H. Heinig, S. Facsko, K.-H. Stegemann*, G. Hlawacek, L. Bischoff, R. Hübner, D. Wolf,
H.-J. Engelmann, W. Möller, T. Prüfer, X. Xu, J. von Borany

*Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Bautzner Landstr. 400, 01328 Dresden,
Germany*

**XFAB GmbH, Dresden, Germany*

Electronics has been dominated by silicon since half a century. Si will dominate electronics another decade, however its functionality might change from classical field-controlled currents through channels (the Field Effect Transistor FET) to quantum mechanical effects like field-controlled hopping of single electrons from a source to a drain via a quantum dot (the Single Electron Transistor SET). Due to single electron hopping, the SET is the champion of low-power consumption. This is very attractive for the expanding Internet of Things (IoT): more and more devices need batteries and plugs. Therefore, together with improved batteries, advanced computation and communication must be delivered at extremely low-power consumption. At very low temperatures, the perfect functionality of SETs has been proven for tiny metal dots [1] and larger Si islands [2]. However, large-scale use of SETs requires Room Temperature (RT) operation, which can be achieved with tiny Si dots (<4 nm) in SiO₂, exactly located between source and drain with distances of ~1...2 nm allowing quantum mechanical tunneling. Manufacturability of such nanostructures is the roadblock for large-scale use of SETs. Lithography cannot deliver the feature sizes of 1...3 nm required for RT operation. Therefore, there are currently intense studies to fulfill these requirements by self-organization processes. Convincing proof of concepts have been reported [see, e.g., 3] on room temperature operation of silicon based SETs. However, the self-organization processes developed so far are not reliable enough for large-scale integration.

The ion beam technique is a well-established technology in microelectronics used for doping and amorphization of semiconductors and even for ion beam synthesis of buried layers. The parameters of ion beam processing like ion flux, fluence and energy as well as the temperature and time of the subsequent thermal treatment are very well controllable. Therefore we searched for a self-organization process based on ion irradiation which overcomes the bottleneck of manufacturability of SETs working at room temperature.

Thus, in the framework of an international project funded by the European Commission [4], we develop an ion-assisted, CMOS-compatible process [4] which will provide both (i) self-assembly of a single Si dot and (ii) its self-alignment with source and drain (see Fig. 1).

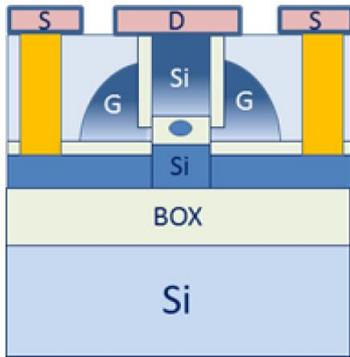


Fig. 1: RT-SET to be manufactured by our ion-irradiation-assisted self-assembly process. The tiny single Si quantum dot (2...3 nm) embedded in a thin SiO₂ layer will be CMOS-compatibly fabricated, it is the heart of the vertical nanowire Gate-All-Around SET.

Based on our knowledge of ion implantation [5,6] and irradiation [7] induced phase separation and Ostwald ripening processes as well as ion-assisted fabrication of non-volatile nanocluster memories [8], we concluded by computer simulations that phase separation of tiny, metastable SiO_x volumes ($<10^3$ nm³) will transiently lead to a single Si nanodot in SiO₂ (see Fig.2).

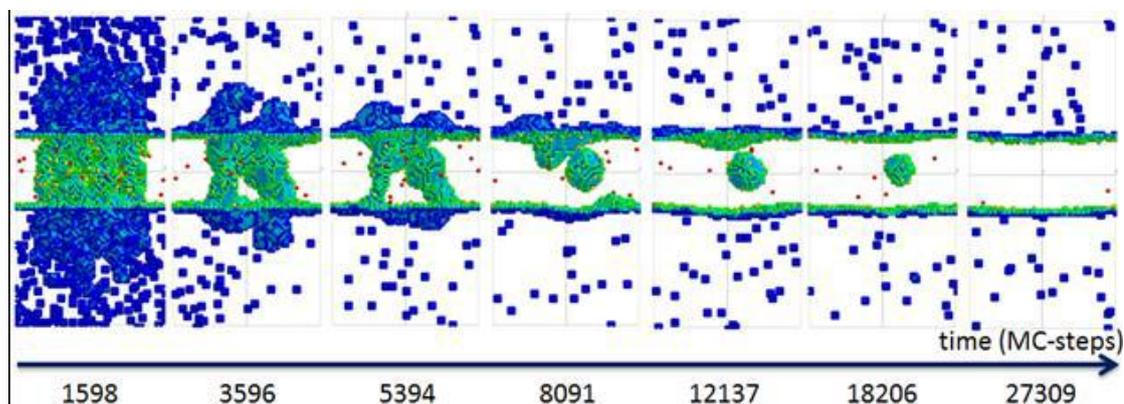


Fig. 2: Atomistic 3D kinetic Monte Carlo simulation demonstrating the phase separation in an ion-beam-mixed SiO₂ layer sandwiched between silicon. Plotted are the excess Si atoms in SiO₂ (green) and the O atoms in Si (blue), whereas the other Si and O atoms in SiO₂ and Si are made transparent. After ~10000 MC-time-steps (MCS) a Si cluster forms, after ~15000 MCS the Si/SiO₂ interfaces have completely reconstructed and the Si dot has its ideal size, whereas for >27000 MCS the Si nanodot has completely dissolved. This kind of simulations have perfectly predicted the ion-irradiation-induced Si nanocluster formation for memory fabrication [8].

The tiny, metastable SiO_x volume is formed by ion beam mixing of a bulk Si/SiO₂/a-Si layer stack. In order to get the very small SiO_x volume necessary for single dot formation, two

approaches are used: (i) point-like Ne^+ irradiation for fundamental studies, and (ii) broad beam Si^+ irradiation of nanopillars for the device fabrication (see Fig. 3).

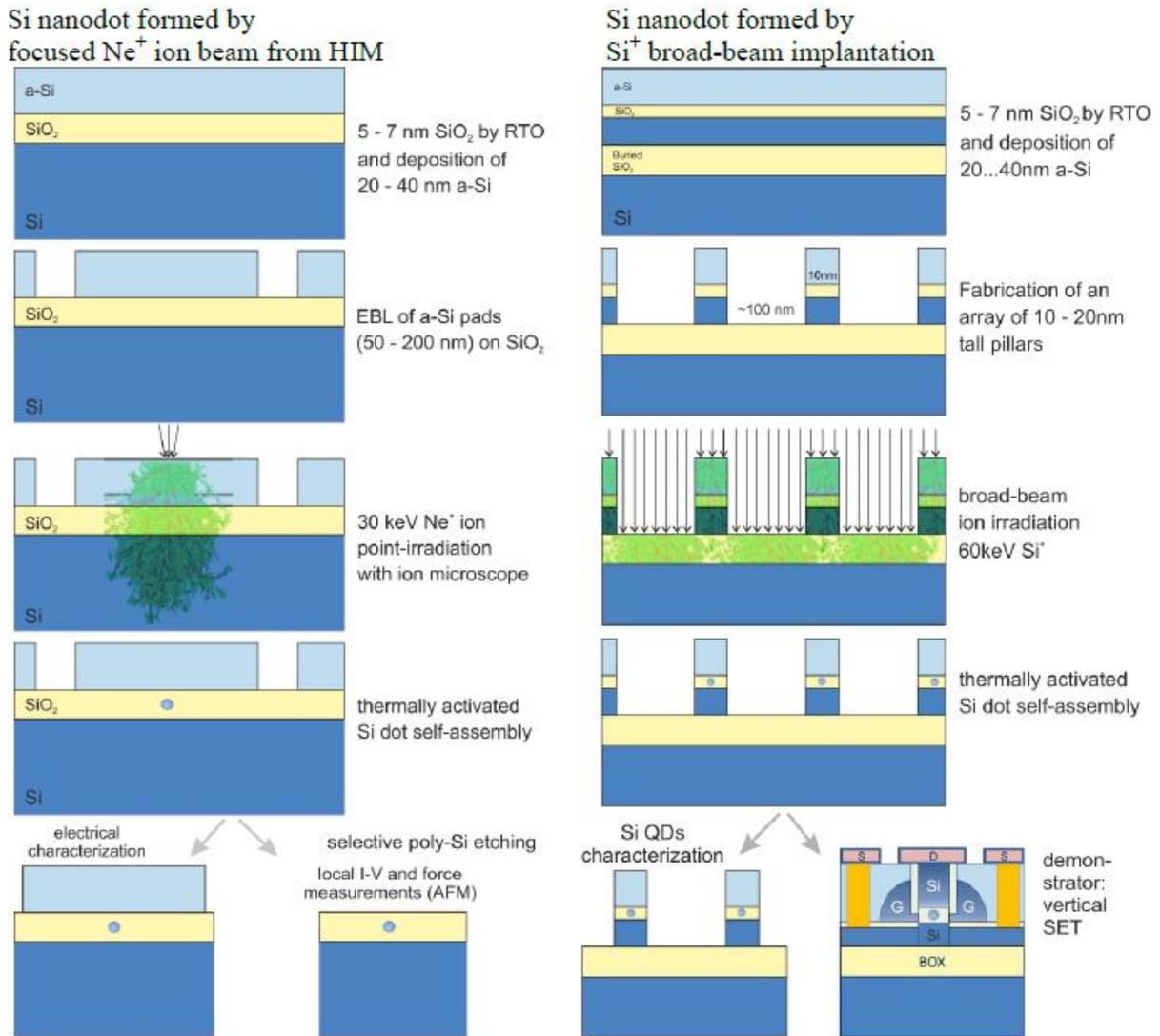


Fig. 3: The Si nanodot self-assembly approach is organized in two steps: At first (left hand side), a very thin (6 nm) SiO₂ layer sandwiched between Si has been ion-beam-mixed by point-like Ne^+ ion irradiation with a Helium Ion Microscope. Subsequent thermal activation in a furnace or by RTP will lead to self-assembly of a single Si nanodot in each nanobeam-mixed SiO₂ region. The SiO₂ layer thickness, the ion fluence as well as the annealing condition have been varied. Later on (right hand side) a SiO₂ layer in Si nanopillars will be mixed with Si by broad-beam Si^+ irradiation of a conventional implanter. Due to the small pillar diameter (<20 nm), thermal activation will lead to a single Si nanodot self-assembly in each pillar.

For both approaches, the predictive computer simulations use for the dynamical 3D ion beam mixing the recently developed program TRI3DYN [9]. TRI3DYN provides the initial conditions for phase separation and coarsening processes simulated (see, e.g. Fig. 2) with the 3D kinetic Monte Carlo program 3DkMC [6].

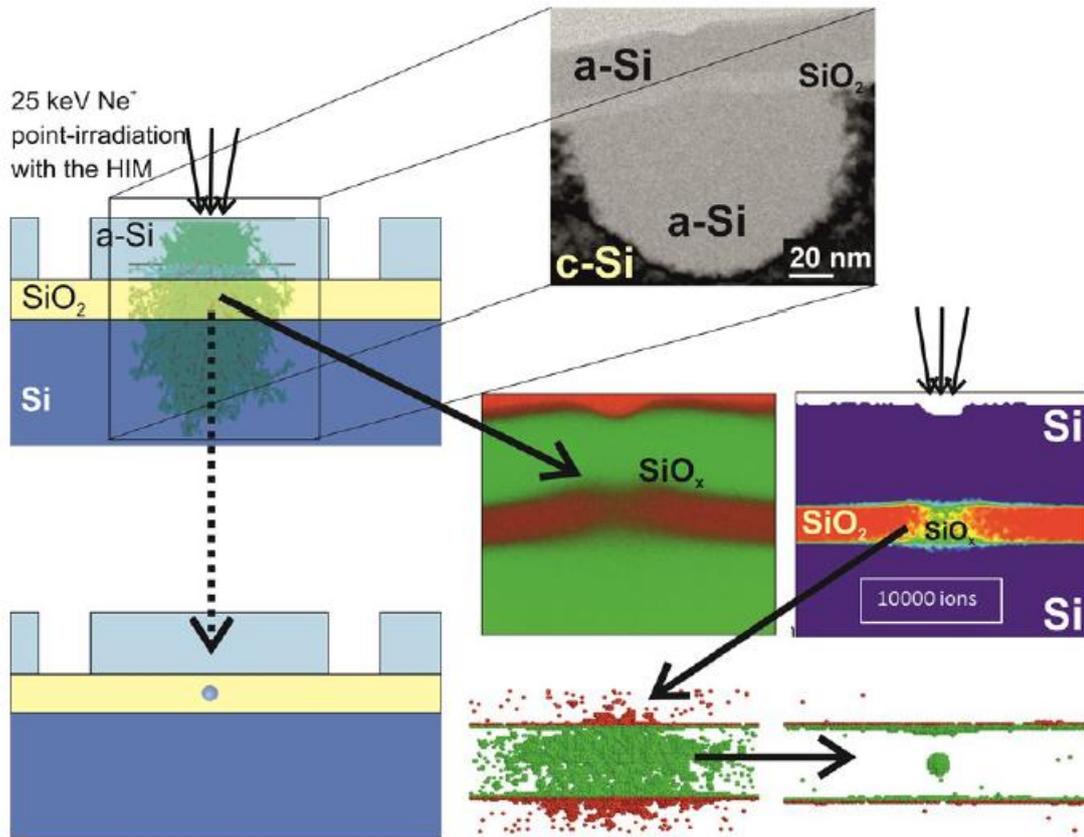


Fig. 4: Left: part of the schema of Fig. 3 showing that from the locally ion-beam-mixed SiO₂ layer a single Si quantum dot should form by a self-assembly process. Right top: XTEM image of a first point-like irradiation of a layer stack (30 nm a-Si / 7nm SiO₂ / bulk c-Si) with about 10.000 Ne⁺ ions of 25 keV energy in a Helium Ion Microscope (HIM). The dominating feature of the XTEM image is the large volume of bulk c-Si which becomes amorphous due to the Ne⁺ ion irradiation (bright half-sphere). Right middle images, left ones: Here, exclusively electrons slowed down by 17 eV due to scattering with Si valence-band plasmons are used for the image (EFTEM). The color green is given to silicon, the remaining part (red) is SiO₂ which has been proven by imaging electrons with 27 eV energy loss (SiO₂ plasmons) too. Besides of a local a-Si surface depression due to ion erosion, the local ion beam mixing of the SiO₂ layer can be seen. Right middle images, right ones: Computer simulations with the dynamical 3D TRIM program (TRI3DYN) agree nicely with the features of the EFTEM images (surface sputtering, ion beam mixing, c-Si amorphization). Bottom right, left image: 3D kinetic Monte Carlo (3DkMC) simulation of the phase separation of SiO_x into Si and SiO₂. In this figure, perfect Si as well as perfect SiO₂ are assumed to be transparent, i.e. only the SiO₂ (red) mixed into Si and the Si (green) mixed into SiO₂ are shown. The data of ion beam mixing were calculated with TRI3DYN and then transferred to the 3DkMC program as initial conditions for phase separation calculations (in the case shown: SiO₂ layer thickness 7 nm; Ne⁺ beam diameter 6.5nm, # of Ne⁺ ions 7.500). The snapshot shows the SiO_x phase separation after 10 Monte Carlo Steps (MCS). Bottom

right, right image: The same 3DkMC simulation after 10.000 MCS. The Si/SiO₂ interfaces have restored almost completely, and a single Si quantum dot is left in the middle of the perfect SiO₂.

First results of our studies with the Helium Ion Microscope are shown in Figs. 4 and 5. The ion beam mixing of the SiO₂ layer as imaged by EFTEM agrees nicely with that predicted by TRI3DYN simulations. Using this mixing profile as input for 3DkMC simulations, a single Si nanocluster is formed (Fig. 4). Although it appears to be extremely difficult to image a single Si nanodot of 2...3 nm diameter embedded in SiO₂ in a ~50 nm thick TEM lamella, Fig 5 proves that after annealing such a single cluster can be formed. The next activities will be focused on the single Si nanodot fabrication in Si nanopillars and the optimization of this process for RT-SET fabrication.

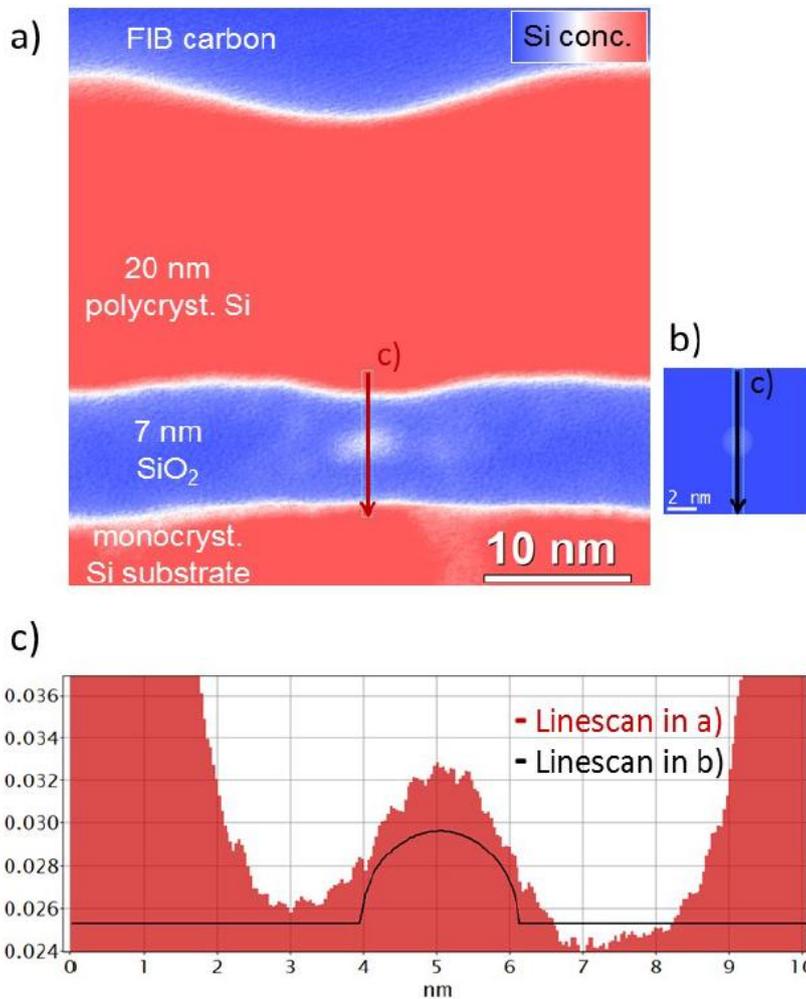


Figure 5: Detection of a single Si nanocluster within a Ne single line irradiated a-Si (20nm) / SiO₂ (7nm) / (001)-Si layer stack. A nominal line width of 4 nm and optimized RTA conditions (1100°C, 60 s) has been employed. (a) Experimental thickness over MFPL ($t/\lambda Si$) map gained from a Si plasmon-loss TEM image. (b) Calculated $t/\lambda Si$ map of a single Si nanodot of 2.4 nm diameter. (c) Line profiles along the line scans in (a) and (b). For comparison, the line profile of (b) is shifted

vertically by 0.03, the background of the experimental profile is due to the inelastic scattering in the SiO₂.

Acknowledgments: this work is being funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under Grant Agreement No 688072 (Project IONS4SET).

1. K. Maeda et al., ACS Nano (2012) 2798.
2. S. Ihara et al., Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 13102. SET in SOI
3. V. Deshpande et al., Proc. of the IEDM12-Conf. (2012) 195.
4. Research Project IONS4SET with the following partners: HZDR in Germany, CEA-LETI in France, Fraunhofer Institute IISB in Germany, CSIC Barcelona in Spain, CNR-IMM Laboratorio MDM in Italy, and University of Helsinki in Finland.
5. M. Strobel et al., NIM B147 (1999) 343.
6. M. Strobel, K.-H. Heinig, W. Möller, Phys. Rev. B64 (2001) 245422.
7. K.H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, W. Möller, Appl. Phys. A77 (2003) 17.
8. T. Mueller et al., Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3049; *ibid* 85 (2004) 2373.
9. W. Möller, NIM B322 (2014) 23.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ГРАФИТИЗАЦИИ АЛМАЗА**
**REGULARITIES OF ION-STIMULATED THERMAL GRAPHITIZATION OF
DIAMOND**

А.М. Борисов¹, В.А. Казаков^{1,2}, Е.С. Машкова³, М.А. Овчинников^{1,3}
А.М. Borisov¹, V.A. Kazakov^{1,2}, E.S. Mashkova³, M.A. Ovchinnikov^{1,3}

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
125993 Москва, Россия;

²ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», 125438 Москва,
Россия;

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

To analyze the process of ion-induced graphitization of polycrystalline diamond the conductivity and microstructure of surface layer after high-fluence irradiation by 10-30 keV C⁺, N⁺, N₂⁺, Ne⁺ and Ar⁺ ions at temperatures from 30 to 720°C were experimentally studied.

Исследования ионно-лучевого модифицирования алмазов и алмазоподобных материалов продолжают уже более 50 лет [1-4]. Основная особенность ионного облучения алмаза по сравнению, например, с кремнием, связана с его метастабильностью и с ионно-индуцированным переходом алмаза в стабильные графитоподобные формы. Каскады упругих смещений атомов вызывают трансформацию sp^3 -гибридизированного углерода алмаза в sp^2 -гибридизированный углерод и при достаточно больших флуенсах облучения ($>10^{16}$ ион/см²) необратимо приводят к проводящему графитоподобному слою [2-5]. Ионно-индуцированная графитизация с формированием трехмерно упорядоченного sp^2 -гибридизированного углерода наблюдается при повышенных температурах облучаемого алмаза $T_{\text{обл}} = 200 - 400^\circ\text{C}$ [6]. При $T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$ наблюдается экспоненциальный рост электросопротивления образованного слоя. Облучение ионами углерода в [2] показало, что повышенные сопротивления облученного слоя наблюдаются не только при температурах близких к комнатной, но и при повышенных $T_{\text{обл}} > 400^\circ\text{C}$. Предполагается, что последнее связано с динамическим отжигом радиационных нарушений в алмазе. В связи с этим, в настоящей работе высокодозная ионно-индуцированная проводимость поликристаллического алмаза исследуется при температурах от комнатной до 720 °C как для ионов инертных газов и азота, так и для ионов углерода.

Ионное облучение проводили по нормали к поверхности образцов алмаза на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [7]. Плотность ионного тока составляла 0.2 - 0.3 мА/см²

при поперечном сечении пучка 0.3 см^2 , флуенс облучения $\geq 10^{18} \text{ ион/см}^2$. Мишенями служили пластинки поликристаллического алмаза толщиной 450 мкм, получаемые плазмохимическим методом на установке ARDIS-100 [8]. Электрические измерения проводили 4-х зондовым методом при комнатной температуре с определением слоевого сопротивления R_s . Для сопоставления удельных сопротивлений облученных слоев $\rho = R_s \cdot t$ их толщину t оценивали путем моделирования профилей вакансий в каскадах соударений с помощью программы SRIM. Микроструктуру модифицированного слоя исследовали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с лазером на длине волны 514.5 нм. Используемые в эксперименте образцы поликристаллического алмаза практически на 100% состоят из углерода в виде случайно ориентированных кристаллитов алмаза. Спектры комбинационного рассеяния (КР) для образцов до облучения содержат одну узкую линию алмаза при смещении $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$.

На рис.1 представлены экспериментальные значения удельного сопротивления ρ облученного слоя алмаза в зависимости от температуры облучения $T_{\text{обл}}$. На рисунке отмечены также справочные значения удельных сопротивлений стеклоглеродов и поликристаллических графитов. Видно, что для всех типов использованных ионов удельное сопротивление ионно-модифицированного слоя алмаза экспоненциально

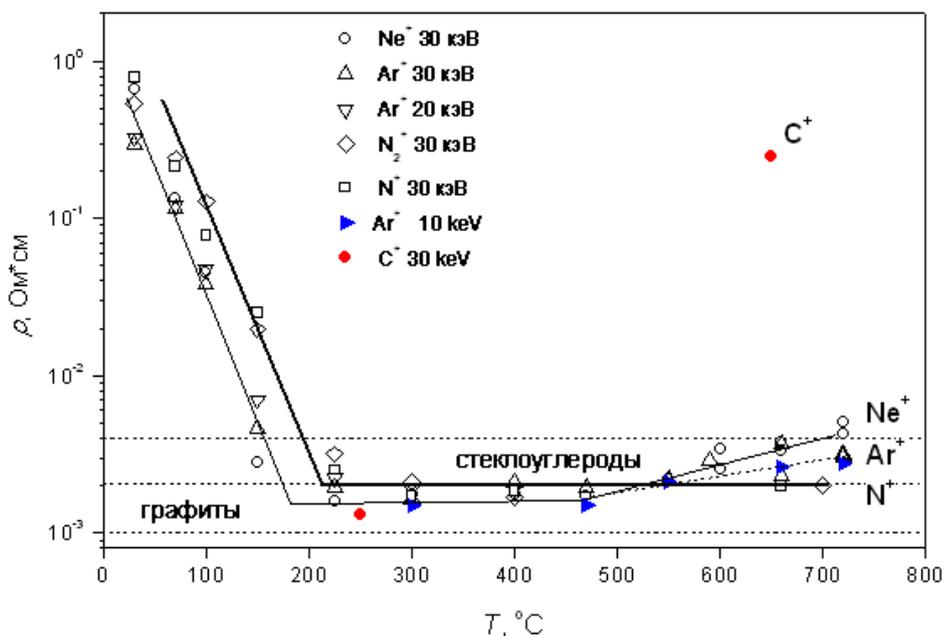


Рис.1. Зависимости удельных сопротивлений поликристаллического алмаза после ионного облучения ионами углерода, азота, неона и углерода от температуры облучаемых мишеней $T_{\text{обл}}$

уменьшается более чем в 100 раз при увеличении температуры $T_{\text{обл}}$ от комнатной до $\sim 200^\circ\text{C}$ с последующим выходом на уровень удельного сопротивления графитов, где зависимость $\rho(T_{\text{обл}})$ до $T_{\text{обл}} \approx 500^\circ\text{C}$ является слабой. При дальнейшем повышении $T_{\text{обл}}$ удельное сопротивление ρ после облучения алмаза ионами Ne^+ и Ar^+ вновь увеличивается, для ионов Ne^+ ρ при 720°C превышает удельное сопротивление стеклоуглеродов. Для ионов C^+ этот эффект возрастания ρ в десятки раз больше, чем для ионов Ne^+ и Ar^+ . Удельное сопротивление алмаза после облучения ионами C^+ при $T_{\text{обл}} = 650^\circ\text{C}$ более чем в сто раз больше, чем ρ после облучения при 250°C .

На рис.2 приведены спектры КР для алмаза после облучения ионами Ne^+ , Ar^+ , N_2^+ , C^+ с энергией 30 кэВ при $T_{\text{обл}} = 650 - 720^\circ\text{C}$. Ионно-индуцированный проводящий слой проявляется в спектрах в виде широкой полосы с пологими максимумами в области смещений $1000 - 1700 \text{ см}^{-1}$. Пик алмаза при 1333 см^{-1} обусловлен частичной прозрачностью модифицированного слоя. При графитизации алмаза спектры КР характеризуются G-полосой при $\Delta k = 1580 \text{ см}^{-1}$ и D-полосой при 1360 см^{-1} . Спектры КР, также как и электросопротивление, отражают существенные различия модифицированного слоя алмаза после его облучения ионами различных элементов (C, N, Ne, Ar). Так при $T_{\text{обл}} = 650 - 720^\circ\text{C}$ после облучения ионами азота спектр КР соответствует графитовому слою, после облучения ионами аргона и неона – нанокристаллическому графиту с характерным смещением G-пика в сторону больших частот от 1580 к 1600 см^{-1} [9]. После облучения ионами C^+ в спектре КР доминирует пик алмаза.

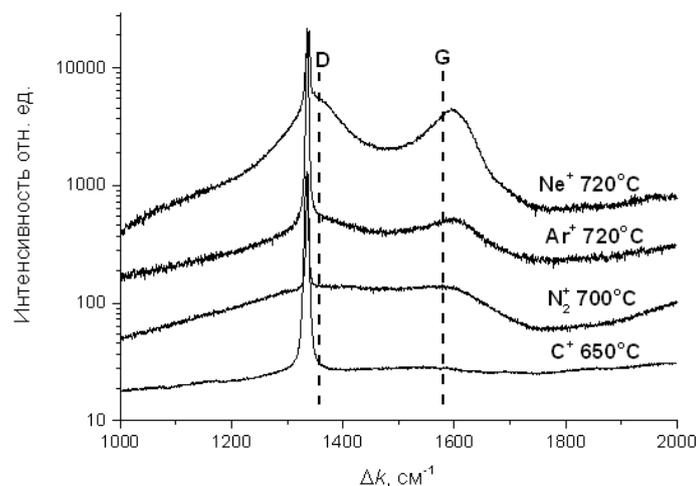


Рис.2. Спектры КР для алмаза после облучения ионами Ne^+ , Ar^+ , N_2^+ и C^+ энергии 30 кэВ

В интервале $200^\circ < T_{\text{обл}} < 500^\circ\text{C}$ эксперимент показывает высокую радиационную стойкость графитовой фазы. Модифицирование графитов ионным облучением неоднократно исследовали в связи с проблемами радиационной стойкости графитовых материалов. Известным, в частности, является эффект аморфизации графита при ионном облучении при температурах близких к комнатной и рекристаллизации графита при температуре $T_{\text{обл}}$, превышающей температуру динамического отжига радиационных нарушений T_a [10]. Для условий близких к облучению алмаза в настоящей работе температура T_a для графитов составляет 150 - 200°C. Именно при таких температурах $T_{\text{обл}}$ для алмаза наблюдается излом на зависимостях $\rho(T_{\text{обл}})$, характеризующий минимальную температуру $T_{\text{гр}}$, необходимую для ионно-индуцированной графитизации и являющуюся, по существу, температурой T_a динамического отжига ионно-индуцированной графитовой фазы.

Эксперимент также показывает, что графитизация ионами инертных газов и углерода ограничена не только со стороны низких температур $T_{\text{обл}} < T_{\text{гр}}$, но и со стороны повышенных температур $T_{\text{обл}} > 500^\circ\text{C}$. Можно, как и в [2], предположить, что этот эффект обусловлен динамическим отжигом радиационных нарушений в алмазе, хорошо исследованным для многих полупроводников и графитоподобных материалов [7,10]. Вместе с тем, наблюдаемые качественные и количественные различия ионно-индуцированных изменений алмаза для ионов инертных газов, азота и углерода позволяют также предположить, что для динамического отжига радиационных нарушений в алмазе сорт ионов является определяющим фактором.

1. R. Kalish, Semiconductors and Semimetals, 76 (2003) 145.
2. J.F. Prins, T.E. Derry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 166-167 (2000) 364.
3. P. Philipp, L. Bischoff, U. Treske, B. Schmidt, J. Fiedler, R. Hubner, F. Klein, A. Koitzsch, T. Muhl, Carbon. 80 (2014) 677.
4. S. Rubanov, A. Suvorova, V.P. Popov, A.A. Kalinin, Yu.N. Pal'yanov, Diamond & Related Materials. 63 (2016) 143.
5. V.A. Anikin, A.M. Borisov, V.A. Kazakov, E S Mashkova, Yu N Palyanov, V P Popov, E A Shmytkova, S K Sigalae, Journal of Physics: Conference Series. 747 (2016) 012025.
6. A.M. Borisov, V.A. Kazakov, E.S. Mashkova, M.A. Ovchinnikov, A.A. Shemukhin, S.K. Sigalae, 27-th Int. Conf. on Atomic Collision in Solids (ICACS-27). Lanzhou, China, 24-29 July 2016. Program and Book of Abstracts. (2016) 133.
7. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam. North-Holland. 1985
8. URL: <http://www.cvd-diamond.ru>
9. A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095.
10. А.М. Борисов, Ю.С. Виргильев, Е.С. Машкова, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 1 (2008) 58

**СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ЗАРЯДКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМУ ЭЛЕКТРОННОМУ ИЛИ ИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ**
**COMPARISON OF CHARGE KINETICS OF DIELECTRICS SUBJECTED TO
PRELIMINARY ELECTRON OR ION IRRADIATION**

Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, Е.Ю. Зыкова, В.В. Хвостов, И.П.Иваненко, А.А. Хайдаров
E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, E.Yu. Zyкова, V.V. Khvostov, I.P. Ivanenko, A.A. Haidarov

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia. E-mail: rau@phys.msu.ru

The electron beam charge kinetics of Al₂O₃ and SiO₂ has been studied by scanning electron microscope. It has been found a large difference in kinetics for the initial dielectric samples in comparison with the samples pre-irradiated by electrons and ions. This difference can be explained by radiation-induced defect formation. It has been shown a strong influence of the surface structure modification and changes in the electrical characteristics of the surface, in particular the charge spreading.

Зарядка диэлектрических мишеней под воздействием электронного луча сильно затрудняет проведение диагностики поверхности методами электронной спектроскопии и микроскопии, поэтому исследования этого процесса является актуальной задачей. Проведенные нами ранее [1, 2] эксперименты показали, что на кинетику зарядки сильно влияет предварительное облучение поверхности диэлектрических мишеней электронами или ионами средних энергий.

Целью настоящей является было сравнение кинетики зарядки диэлектрических образцов, подвергнутых предварительному воздействию электронов, а также ионов инертного газа и металлических ионов различных энергий.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны диэлектрические мишени SiO₂ и Al₂O₃ (сапфир), размеры которых составляли 10×10×1 мм. Для определения различий в кинетических характеристиках зарядки под электронным пучком эти мишени предварительно облучались либо электронами с энергией 1 кэВ, либо ионами Ag⁺ с энергией 10 кэВ, либо металлическим ионами галлия с энергией 15 кэВ. Дополнительно были проведены исследования зарядки образцов Al₂O₃, предварительно облученных ионами цинка с энергией 100 кэВ.

Кинетические характеристики зарядки изучались на приборе СЭМ LEO-1455, снабженном комплексной измерительной установкой, схема которой приведена, например, в [1]. В процессе зарядки под электронным пучком поверхность диэлектрика приобретает отрицательный потенциал $-V_s$, величину которого можно измерить по сдвигу

положения спектров вторичной эмиссии (ВЭ), происходящему в результате ускорения вторичных электронов под действием поля отрицательной зарядки.

В процессе снятия кинетических характеристик зарядки образцы облучались электронным пучком с энергиями $E_0=5$ кэВ и $E_0=15$ кэВ при токе падающего пучка $I_0=1$ нА и $I_0=10$ пА на квадратную площадку размерами 100×100 мкм² (плотность облучающего тока соответственно $j_0=10^{-5}$ А/см² и $j_0=10^{-7}$ А/см²).

Результаты эксперимента

1. Кинетические характеристики зарядки сапфира

На рис. 1 приведены графики зависимости потенциала поверхности сапфира от времени облучения электронным пучком с плотностью тока $j_0=10^{-5}$ А/см² и энергией (а) $E_0=5$ кэВ и (б) $E_0=15$ кэВ.

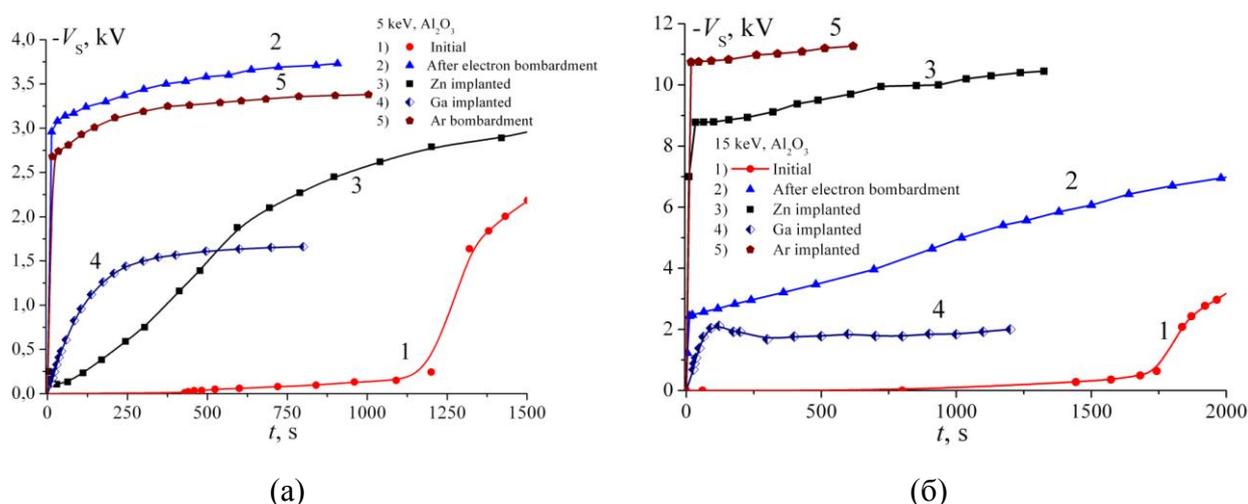


Рис. 1. Зависимость поверхностного потенциала сапфира от времени облучения электронным пучком с плотностью тока $j_0=10^{-5}$ А/см² и с энергией (а) $E_0=5$ кэВ и (б) $E_0=15$ кэВ.

Кривая 1 – исходная поверхность сапфира, 2 – после предварительного электронного облучения дозой $D_e=10^{20}$ эл/см² и энергией 1 кэВ; 3 - после облучения ионами Zn^+ с энергией 100 кэВ; 4 – после облучения ионами Ga^+ с энергией 15 кэВ, 5 – после облучения ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ.

Из рис.1а видно, что в течение первых 500 секунд зарядки поверхности исходного сапфира (кривая 1) не происходит, после чего отрицательный потенциал поверхности начинает незначительно увеличиваться, а спустя 1000 с после начала измерений наступает более быстрый рост поверхностного потенциала с последующим выходом в равновесное состояние $V_s \approx -3.7$ кВ через время порядка 1 часа после начала облучения.

После предварительного облучения электронами (кривая 2) и ионами инертного газа (кривая 5) сапфир практически мгновенно заряжается до высокого значения поверхностного потенциала (соответственно 3 и 2.7 кВ), затем медленно нарастает, выходя на равновесное значение. Такое резкое увеличение скорости зарядки предварительно облученной поверхности сапфира объясняется тем, что при ионной или электронной бомбардировке диэлектрика в тонком приповерхностном слое (до 3 нм)

генерируются радиационно-стимулированные дефекты, в частности вакансии кислорода (F - центры) и междоузельный кислород, которые являются ловушками для электронов. Поэтому в процессе зарядки диэлектрика под электронным лучом происходит интенсивный захват электронов на уже сгенерированные предварительным облучением ловушки.

Однако, как видно из рис.1а, если поверхность сапфира предварительно подвергалась бомбардировке металлическими ионами (Ga^+ и Zn^+), картина меняется. После облучения ионами Ga^+ с энергией 15 кэВ зарядка сапфира происходит медленнее, чем после бомбардировки ионами Ag^+ , но значительно быстрее, чем в случае исходной поверхности сапфира. Равновесное значение поверхностного потенциала достигается за время 250 с и составляет $\sim 1,6$ кВ, что значительно ниже, чем для случаев необлученной поверхности и поверхности, предварительно облученной электронами или ионами Ag^+ . Уменьшение скорости зарядки для случая предварительной бомбардировки металлическими ионами возможно объясняется уменьшением количества ловушек для электронов в приповерхностной области кристалла за счет образования химической связи имплантированного металлического Ga с междоузельными атомами кислорода, которые являются глубокими акцепторами с положением уровня в середине запрещенной зоны. Второй возможной причиной является влияние большего по величине положительного заряда в облученной области, в значительной мере компенсирующего результирующий заряд Q_{\pm} и тем самым уменьшающий значение отрицательного потенциала $-V_s$.

Рассчитанная по программе SRIM [3] глубина пробега ионов Zn^+ , обладающих энергией 100 кэВ, в сапфире составляет 85 нм, а глубина, на которой наблюдается максимальная концентрация имплантированного цинка, - около 40 нм. Поэтому облучение высокоэнергетическими ионами цинка приводит к созданию в Al_2O_3 большего числа радиационных дефектов, распределенных в слое большей толщины. Кроме того, образование химической связи Zn с междоузельными атомами кислорода также происходит на большей глубине. Это приводит к тому, что в отличие от Ga, в случае бомбардировки ионами цинка (кривая 3) поверхностный потенциал растет медленнее, достигая, однако, большего равновесного значения.

В случае измерений кинетических характеристик зарядки сапфира при $E_0=15$ кэВ (см. рис.1б) заметно некоторое отличие в поведении кривой 2, соответствующей процессу зарядки диэлектрика после предварительного электронного облучения. В течение первых секунд облучения сапфир быстро заряжается до некоторого критического потенциала $V_s=2.5$ кВ, после чего процесс зарядки резко замедляется и потенциал поверхности достигает своего равновесного значения через время, на порядок большее, чем при $E_0=5$

кэВ, и большее чем при зарядке исходной поверхности сапфира. Такое поведение может объясняться растеканием заряда под действием создаваемого зарядкой электрического поля по предварительно облученной области поверхности кристалла, где в результате электронно-стимулированной десорбции [4] создаются условия для прыжковой проводимости электронов через металлические (алюминиевые) островки.

Кроме того, при энергии электронного пучка $E_0=15$ кэВ характер зарядки сапфира, предварительно облученного ионами Zn^+ , оказывается подобным зарядке образцов после бомбардировке ионами аргона.

2. Кинетические характеристики зарядки SiO_2

Зависимости потенциала поверхности SiO_2 от времени облучения электронным пучком с плотностью тока $j_0=10^{-7}$ А/см² и энергией $E_0=5$ кэВ приведены на рис.2. Аналогичные зависимости для энергии электронного пучка $E_0=15$ кэВ представлены на рис.3. Для получения более детальной информации на рис. 2б и 3б изображены те же зависимости, что и на рис.2а и 3а, но в другом временном масштабе.

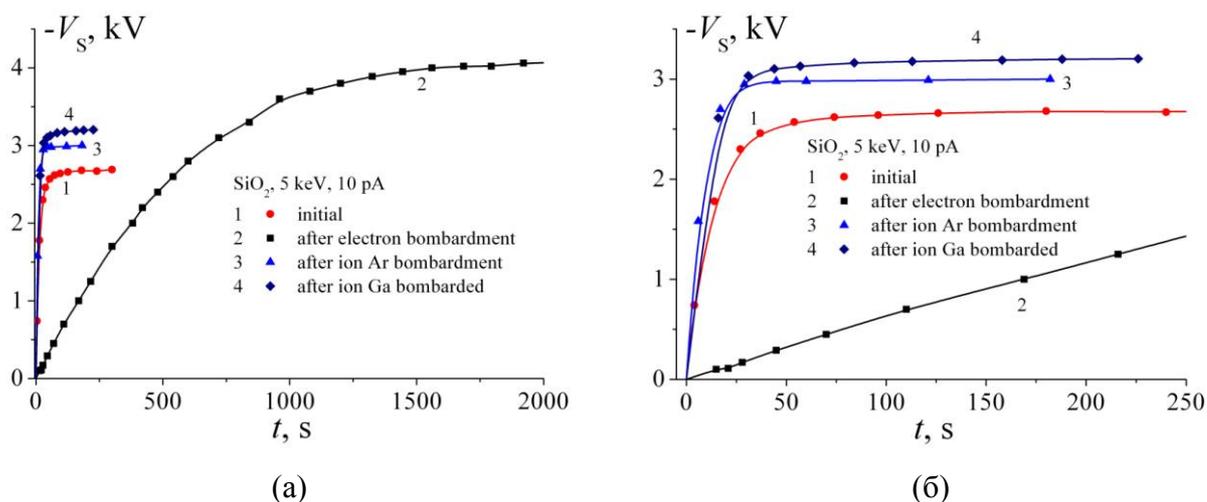
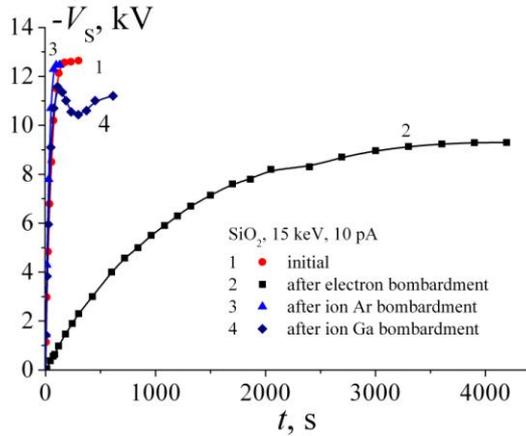
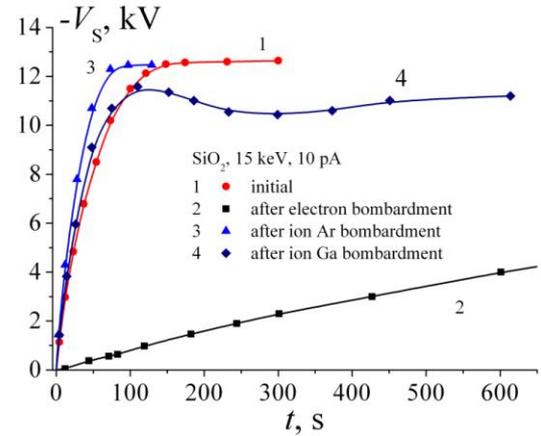


Рис.2. Зависимость поверхностного потенциала SiO_2 от времени облучения электронным пучком с $j_0=10^{-7}$ А/см² и $E_0=5$ кэВ. Кривая 1 – исходная поверхность SiO_2 , 2 – после предварительного электронного облучения дозой $D_e = 10^{19}$ эл/см²; 3 – после облучения ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ; 4 – после облучения ионами Ga^+ с энергией 15 кэВ; (б) – то же в другом временном масштабе

Из рис.2 и 3 видно, что процесс зарядки SiO_2 после предварительного облучения как ионами инертного газа, так и металлическими ионами (кривые 3 и 4) практически аналогичен процессу, наблюдаемому для исходного образца (кривая 1). В то же время кинетика зарядки образца, предварительно облученного электронами, обнаруживает особенность (кривая 2). Темп зарядки и поверхностный потенциал электронно-облученного образца изменяются плавно за время на порядки величины большее, чем для исходного и ионно-облученного образца. Это различие может быть объяснено эффектом растекания заряда по поверхности предварительно облученной электронами области SiO_2 мишени [2].



(a)



(б)

Рис.3. Потенциал поверхности SiO_2 как функция времени облучения электронным пучком с $j_0=10^{-7}$ A/cm^2 и $E_0=15$ кэВ. Кривая 1 – исходная поверхность SiO_2 , 2 – после предварительного электронного облучения дозой $D_e=10^{19}$ эл/см²; 3 – после облучения ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ; 4 – после облучения ионами Ga^+ с энергией 15 кэВ; (б) – то же в другом временном масштабе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-02-07819а).

1. E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, V.V. Khvostov, V.E. Yurasova, Vacuum, **129** (2016) 142.
2. Э.И.Рау, А.А.Татаринцев, Е.Ю.Зыкова, И.П.Иваненко, С.Ю.Купреенко, К.Ф.Миннебаев, А.А. Хайдаров, ФТТ, принята в печать
3. <http://www.srim.org>
4. M.L. Knotek, P.J. Feibelman. Surf. Sci. **90**, 78 (1979).

**ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СООТНОШЕНИИ
СВИНЕЦ/ОЛОВО**

**FEATURES OF THE PLASMA NANOSTRUCTURING OF THE $Pb_{1-x}Sn_xTe$ FILM
SURFACE WITH THE VARIED LEAD/TIN RATIO**

С.П. Зимин¹, И.И. Амиров², Е.С. Горлачев², В.В. Наумов², Е. Abramof³, Р.Н.О. Rappl³
S.P. Zimin¹, I.I. Amirov², E.S. Gorlachev², V.V. Naumov², E. Abramof³, R.N.O. Rappl³

*1 Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150003 ул. Советская
14, Ярославль, Россия, e-mail: zimin@uniyar.ac.ru;*

*2 Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, 150007 ул.
Университетская 21, Ярославль, Россия, e-mail: ildamirov@yandex.ru;*

*3 Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais,
São José dos Campos, PB 515, SP CEP 12201-970, Brazil, e-mail: rappl@las.inpe.br*

In this work we have carried out investigations of the nanostructuring of the surface of the single-crystal $Pb_{1-x}Sn_xTe$ films with $0 \leq x \leq 1$ on $BaF_2(111)$ substrates using inductively coupled argon plasma treatment. A dependence of the nanostructure parameters on the lead/tin ratio is shown. A possible mechanism of the nanostructure formation involving vapour-liquid-solid growth and its absence for the topological insulator range for $x > 0.6$ is described.

Твердый раствор теллурида свинца-олова $Pb_{1-x}Sn_xTe$ является одним из перспективных полупроводниковых материалов для систем ИК-оптоэлектроники и термоэлектрики нового поколения [1]. Новый большой интерес к данному тройному твердому раствору в последнее время связан с обнаружением при комнатной температуре в $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $x > 0,6$ свойств топологического изолятора [2]. Одним из подходов к усилению свойств топологических изоляторов является наноструктурирование поверхности. В работе [3] нами были проведены исследования процессов распыления пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $0 \leq x \leq 1$ в аргоновой плотной плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления, были определены скорости распыления для всего диапазона составов. Полученные результаты были проанализированы в рамках модели распыления тройных соединений, основанной на теории распыления твердого тела Зигмунда при учете энергий сублимации образующих раствор бинарных соединений. Целью данной работы является рассмотрение особенностей наноструктурирования поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ во всем диапазоне x , включая переход к топологическому изолятору.

Монокристаллические пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с мольной долей олова 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 и 1,0 толщиной 2 мкм выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $BaF_2(111)$ [1-4]. В качестве источников материала при эпитаксии

использовались эффузионные ячейки PbTe, SnTe и Te. Плазменная обработка структур проводилась в аргоновой плотной плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления [5]. Режим обработки был следующим: ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт, мощность ВЧ-смещения на алюминиевом подложкодержателе 300 Вт, средняя энергия ионов 200 В, рабочее давление в реакторе 0,07 Па, длительность обработки 60 с. Исследование морфологии поверхности пленок проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss). Химический состав образцов контролировался методами энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) с использованием приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к установке Supra 40.

Исходные пленки всех составов имели совершенное монокристаллическое строение с зеркально ровной поверхностью. На отдельных образцах наблюдались вызванные релаксацией термических напряжений структурные дефекты в виде ямок выхода дислокаций. Типичное СЭМ-изображение поверхности для данного случая показано на рис. 1.

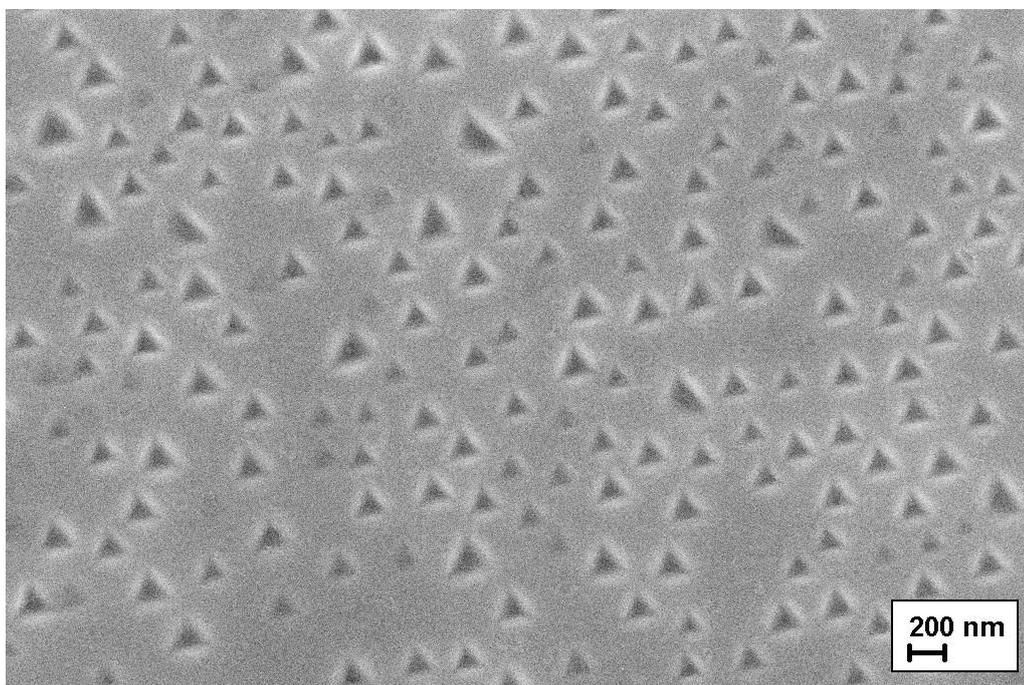


Рис. 1. СЭМ-изображение исходной поверхности монокристаллической пленки $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}/\text{BaF}_2$.

Плазменная обработка поверхности пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ сопровождалась наноструктурированием поверхности с образованием массивов конических наноструктур. Важной особенностью процесса наноструктурирования являлось то, что для составов с мольной долей олова x равной 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 на вершинах наноструктур наблюдались сферические кластеры, указывающие на потенциальную роль механизма «пар-жидкость-кристалл» [6] в их росте. Типичное СЭМ-изображение наноструктурированной поверхности для $x \leq 0,6$ на примере пленки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x = 0,4$ показано на рис. 2. Однако для x , равной 0,8 и 1,0, т.е. для перехода к топологическому изолятору, наноконусы со сферическими кластерами на вершинах полностью пропадали, имело место анизотропное распыление поверхности с формированием округлых выступов. Другой ключевой особенностью наноструктурирования пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ было то, что геометрические параметры формируемых наноструктур варьировались в зависимости от соотношения свинец/олово. Для составов с мольной долей олова $x \leq 0,6$ средняя высота наноконусов практически линейно возрастала в интервале 125-310 нм при увеличении x , латеральный размер составлял в среднем ~ 150 нм, их поверхностная плотность составляла $\sim 10^9$. Для x , равной 0,8 и 1,0, средняя высота округлых выступов составляла 250 нм при значительно больших латеральных размерах до 500 нм, их плотность была небольшой ($\sim 10^8$ см^{-2}).

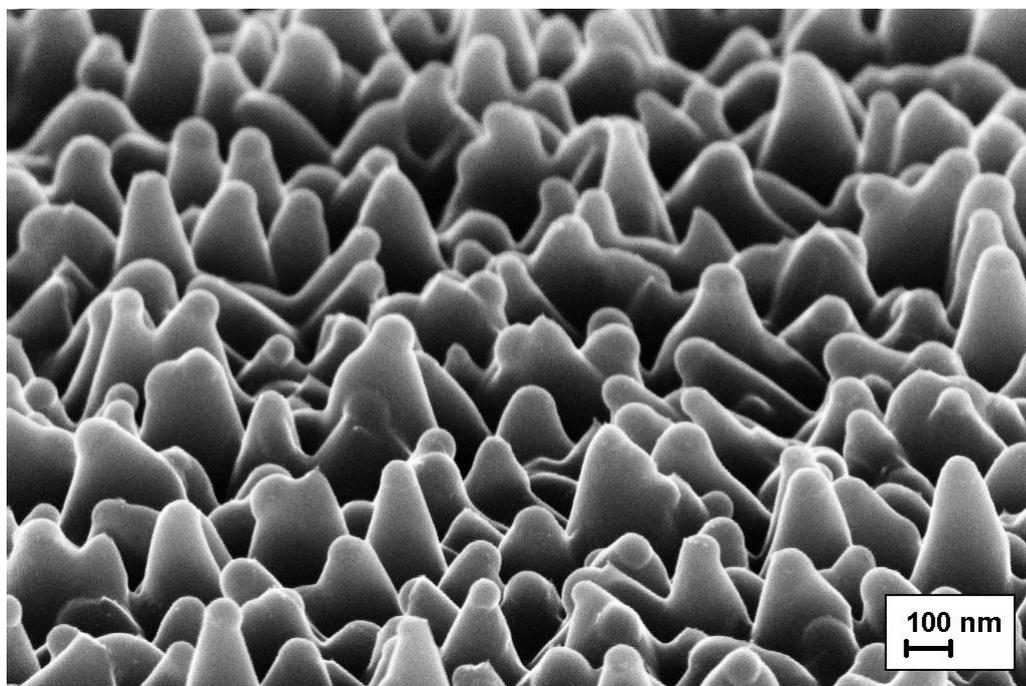


Рис. 2. СЭМ-изображение наноструктурированной поверхности пленки $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}/\text{BaF}_2$.

Наклон образца при съемке составлял 70° .

Плазменная обработка поверхности многокомпонентных полупроводниковых составов с легкоплавкой компонентой (свинец, олово) может сопровождаться параллельным протеканием нескольких процессов. Во-первых, во всех случаях происходит физическое распыление приповерхностного слоя с потенциальным микромаскированием и анизотропностью, сопровождающееся нагревом поверхности. Во-вторых, распыленные свинец и олово могут собираться на поверхности в жидкофазные кластеры-затравки, на которых идет рост кристаллов из газовой распыленной фазы по механизму «пар-жидкость-кристалл» [6] и которые остаются на вершинах формируемых таким образом наноконусов (рис. 2). Характер изменения параметров наноструктур на поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ указывает на то, что для составов с мольной долей олова $x=0,0-0,6$ имеет место самоформирование наноструктур по механизму «пар-жидкость-кристалл», при этом формирующиеся наноконусы становятся выше при увеличении содержания олова. Данный механизм роста с обогащенными оловом затравками был подтвержден проведенными ЭДРА-исследованиями, которые показали, что после плазменной обработки олово на поверхности увеличивается значительно. Возрастание содержания олова коррелирует с убыванием теллура, свинец остается в постоянной концентрации. Переход к состоянию топологического изолятора полностью изменяет процесс образования металлических капель свинца-олова и соответствующий рост наноконусов по механизму «пар-жидкость-кристалл», вместо чего наблюдается анизотропное распыление поверхности с формированием округлых широких выступов.

Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Работа выполнена в рамках инициативной НИР ЯрГУ АААА-А16-116070610023-3.

1. E. Abramof, E.A. De Andrada e Silva, S.O. Ferreira S.O., Phys. Rev. B. 63 (2001) 085304.
2. M.A.V. Tavares, M.J. da Silva, M.L. Peres, S. de Castro, D.A.W. Soares, A.K. Okazaki, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, E. Abramof, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 042102.
3. И.И. Амиров, С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, В.В. Наумов, Э. Абрамоф, П.Э.О. Раппл, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования 8 (2012) 17.
4. M.L. Peres, R.M. Rubinger, L.H. Ribeiro, C.P.L. Rubinger, G.M. Ribeiro, V.A. Chitta, P.H.O. Rappl, E. Abramof, J. Appl. Phys. 111 (2012) 123708.
5. S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, V.V. Naumov, G.Z. Bagiyeva, Semicond. Sci. Technol. 30 (2015) 035017.
6. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, Д.А. Мокров, И.И. Амиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, Успехи прикладной физики 4 (2016) 349.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА
ПЛАЗМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ**
**SURFACE MODIFICATION OF ALUMINIUM COMPOSITE BY PLASMA ACTION
IN ELECTROLYTE**

Л.Е. Агуреев¹, К.А. Аникин², А.А. Ашмарин¹, А.В. Виноградов², С.В. Савушкина¹,
А.В. Эпельфельд²
L.E. Agureev¹, K.A. Anikin², A.A. Ashmarin¹, A.V. Vinogradov², S.V. Savushkina¹,
Apelfeld A.V.²

¹ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Онежская, 8, Москва, Россия

²МАИ, 109383, г. Москва, ул. Полбина, 45, Москва, Россия

Oxide coatings were formed in silicate-alkaline electrolyte by micro-arc oxidation (MAO) on aluminum composites without additives and with copper additives. The methods of scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction were used for investigations of the coatings. The oxide coatings have typical morphology of the MAO-coatings on compact aluminum alloys but are characterized by excessive content of aluminum.

Порошковые алюминиевые композиты являются перспективным конструкционным материалом с точки зрения их малого веса и низких капитальных затрат на производство [1]. Кроме того, в настоящее время разработаны подходы для значительного улучшения их прочностных свойств, например, легирование медью и модифицирование добавками наночастиц [2]. В связи с этим, алюминиевые композиты могут применяться для изготовления, например, таких деталей турбонасосных агрегатов ракетных двигателей, как рабочие колеса, втулки, распорки, защелки, упорные пластины и др. Однако для эффективного использования таких материалов требуется повышение их коррозионной стойкости. Одним из методов решения данной проблемы является формирование на их поверхности защитных керамикоподобных покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) [3]. МДО – электрохимический процесс, использующий энергию электрических микрозарядов, функционирующих на поверхности обрабатываемого материала, что позволяет получать оксидные покрытия с высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью, термостойкостью и др. [4-5].

В данной работе МДО-покрытия получали на алюминиевых композитах без добавок (Al) и легированных медью (Al + 1 % Cu) и (Al + 4,5 % Cu) в электролите, содержащем 2 г/л гидроксида калия и 9 г/л жидкого стекла натриевого в анодно-катодном режиме. Суммарная плотность тока составляла 12,5 А/дм² при равенстве анодного и катодного токов, продолжительность процесса МДО – 60 мин. Покрытия исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600,

рентгеновского микроанализатора TRIDENT XM 4, рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Quantera, рентгеновского дифрактометра Empyrean PANalytical (CuK α -излучение).

Толщины МДО-покрытий для композитов (Al) и (Al + 1 % Cu) составили 35 и 40 мкм соответственно, а для композита (Al + 4,5 % Cu) – около 25 мкм. Анализ зависимостей анодного напряжения от текущего момента процесса МДО (рис. 1) показал, что напряжение для композита (Al + 1 % Cu) немного превышало таковое для композита (Al), что привело к большей на 5 мкм толщине покрытия. Однако при увеличении концентрации меди в алюминиевом композите до 4,5 % происходит замедление роста напряжения на начальном этапе процесса МДО, связанном с образованием барьерного слоя, что приводит к итоговому уменьшению толщины покрытия до 25 мкм.

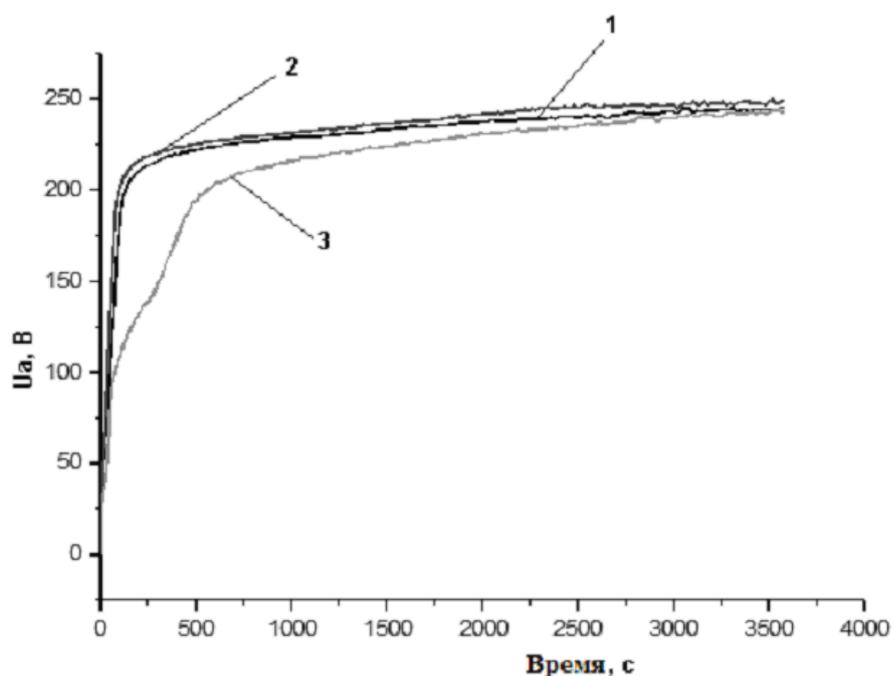


Рис. 1. Формовочные кривые анодного напряжения U_a для алюминиевых композитов: 1 – (Al); 2 – (Al + 1 % Cu); 3 – (Al + 4,5 % Cu)

Средний размер зерен композитов составляет около 5 мкм (рис. 2, а). Морфология поверхности МДО-покрытий на композитах соответствует типичной для покрытий на компактных алюминиевых сплавах (рис. 2, б) [3]. Для нее характерны кратерообразные области оксида алюминия и участки, обогащенные соединениями, синтезированными из элементов, входящих в состав компонентов электролита.

Повышение концентрации меди в алюминиевых композитах приводит к росту размера кратеров и площади участков, обогащенных этими соединениями. Покрытия состоят из 3-х основных слоев: переходного (барьерного) слоя на границе с подложкой толщиной около 0,5 мкм; основного (срединного) слоя и наружного слоя (рис. 2, в). Пористость основного слоя увеличивается при приближении к переходному (рис. 2, г). Это может быть связано с влиянием исходной пористости алюминиевых композитов. Можно предположить, что в процессе формирования покрытия происходит последовательное окисливание одного зерна за другим с образованием волнистого переходного слоя.

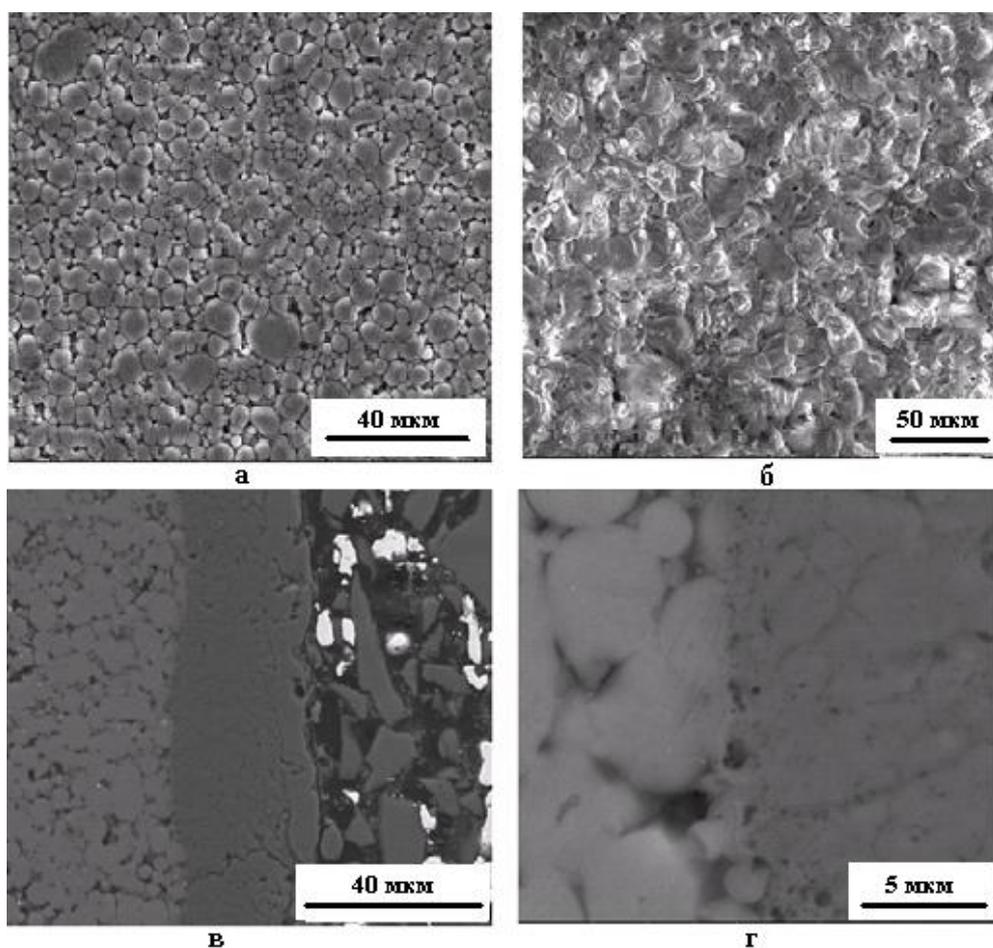


Рис. 2. Изображения РЭМ во вторичных электронах: исходная структура алюминиевого композита (а); морфология поверхности МДО-покрытия на композите (Al)(б); структура покрытия композита (Al) на поперечном шлифе (в); б – переходный слой МДО-покрытия на композите (Al) (г).

Сопоставление данных рентгеновского микроанализа, РЭМ поперечных шлифов и РФС-спектров поверхности МДО-покрытий позволяет предположить наличие также

тонкого поверхностного слоя, толщина которого не превышает 1 мкм, преимущественно состоящего из элементов компонентов электролита (Si, O, Na, K).

. Основной слой МДО-покрытий практически полностью состоит из алюминия и кислорода и характеризуется повышенным содержанием алюминия по сравнению с МДО-покрытиями на компактных алюминиевых сплавах, что может быть связано с включениями алюминиевого композита, вошедшими в структуру покрытия, окислению которых могли препятствовать достаточно толстые оксидные пленки по границам его зерен.

МДО-покрытия на алюминиевых композитах состоят из γ - Al_2O_3 , а также η - Al_2O_3 фазы, пики которой уширены, что характерно для рентгеноаморфной составляющей и может быть связано с наличием нанокристаллических областей. Несмотря на присутствие в наружном слое значительного количества кремния, рефлексы его оксидов отсутствуют, что говорит о его аморфном состоянии. Для покрытия на композите (Al + 4,5 % Cu) были отмечены рефлексы муллита Al_2SiO_5 – смешанного оксида алюминия и кремния (рис. 5, б). Следует отметить, что рефлексы оксида меди CuO отсутствуют на дифрактограмме для покрытия на композите (Al + 1 % Cu) и появляются для покрытия на композите (Al + 4,5 % Cu).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант № МК 524.2017.8).

- [1] Bodunrin L.O., Alaneme K.K., Chown L.H.//J. of Mater. Res. and Technol. 2015. V. 4. I. 4. P. 434.
- [2] Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Савушкина С.В.//Технология легких сплавов. 2014. № 3. С. 59.
- [3] Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. Том II. – М.: Техносфера, 2011. – 512 с.
- [4] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J.//Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
- [5] Lesnevskiy L.N., Lyakhovetskiy M.A., Savushkina S.V.//Journal of Friction and Wear. 2016. V. 37. № 3. P. 268.

SHI IRRADIATION ENHANCED DIFFUSION OF SILVER IMPLANTED INTO POLYCRYSTALLINE SiC

H.A.A.Abdelbagi ^{1,2*}, J.B. Malherbe ¹, VA Skuratov ³, E. G. Njoroge ¹, T.M. Mohlala ¹,
M. Mlambo ¹, T.T.Hlatshwayo ¹

¹ Physics Department, University of Pretoria, Pretoria 0002, South Africa

Email1: Alshfee11@gmail.com; Johan.Malherbe@up.ac.za; Eric.Njoroge@up.ac.za;
mohlalatshegofatso@yahoo.com, Mbuso.Mlambo@up.ac.za;
Thulani.Hlatshwayo@up.ac.za

² Physics Department, Shendi University, Shendi , Sudan

Email2: Alshfee11@gmail.com

³Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

Email3: Skuratov@jinr.ru

ABSTRACT

Migration behavior of silver (Ag) ions implanted into polycrystalline CVD-SiC was investigated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. Silver ions of 360 keV were implanted into CVD-SiC to a fluence of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature. Some of implanted samples were irradiated with xenon (Xe) ions of 167 MeV to a fluence of $3.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $8.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature. Both the as-implanted and implanted then irradiated samples were isochronal annealed at temperatures ranging from 1100 °C to 1400 °C in steps of 100 °C for 10 h. Raman results of the as-implanted samples showed that implantation of Ag resulted in the amorphisation of SiC, while irradiation of the as-implanted samples with Xe ions caused some recrystallization. Recrystallization was already taking place after annealing at 1100 °C in both samples. After annealing at 1400 °C, un-irradiated samples were fully recrystallized, while the irradiated samples were still not fully recrystallized. Ag started to move towards the surface without broadening after annealing at 1100 °C in the un-irradiated samples, while no movement of Ag was detected in the irradiated samples up to 1200 °C. Diffusion of Ag was detected after annealing at 1300 °C for the irradiated samples and no diffusion was detected in the un-irradiated samples up to 1400 °C. Therefore, SHI irradiation somehow enhanced diffusion of Ag.

INVESTIGATING EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE DIFFUSION BEHAVIOUR OF XENON IMPLANTED IN GLASSY CARBON

MYA Ismail^{1,2}, JB Malherbe¹, TT Hlatshwayo¹, EG Njoroge¹, OS Odutemowo¹, E Wendler³

¹*Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002 South Africa*

²*Department of Physics, University of Zalingei, Zalingei, central Darfur, Sudan*

³*Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller Universität, 07743 Jena, Germany*

ABSTRACT

The effect of sequential isochronal annealing on the diffusion behavior of implanted xenon in glassy carbon was investigated and reported. Glassy carbon substrates were implanted with 200 keV xenon ions to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{Xe}^+ \text{cm}^{-2}$. The sample was annealed in vacuum at temperatures ranging from 300°C to 1000 °C for 5 hours. The RBS depth profiles obtained at temperatures above 800 °C showed a slight broadening of the Xe peaks, indicating that some Fickian diffusion occurred. The broadening of the peaks was not accompanied with a loss of the implanted Xe. Microstructural changes in the glassy carbon substrate due to Xe bombardment and annealing were monitored using Raman spectroscopy. The Raman spectrum obtained after Xenon bombardment showed that the glassy carbon substrate became amorphised. However, a slight recovery of the glassy carbon structure was noticed after heat treatment. The SEM micrographs of the glassy carbon substrate showed an increase in the surface roughness of the glassy carbon substrate after implantation. The increase in the roughness of the glassy carbon substrate was attributed to the sputtering of the loosely bonded carbon atoms along the polishing marks after implantation and annealing.

DIFFUSION OF IMPLANTED EUROPIUM IN GLASSY CARBON

Mahub.F. Kenari*, O.S. Odutemowo, J.M. Nel, T.T. Thulani, J.B. Malherbe, E. Wendler

¹*Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0028, South Africa*

²*Institut Fur Festkorperphysik, Friedrich-Schiller Universitat, 07743 Jena, Germany*

Abstract

Glassy carbon is a disordered form of carbon with very high temperature resistance, high hardness and strength and chemical stability even in extreme environments. Europium is one of the fission products which has been found to escape from TRISO particles. Glassy carbon (GC) samples were implanted with 250 keV europium ions to a fluency of 1×10^{16} ions/cm² at room temperature. Sequential isochronal annealing was carried out on the implanted samples at temperatures ranging from 200 °C - 900 °C for one hour in vacuum. In 200 °C annealing temperature for 1h no significant diffusion has been seen. However, in this temperature for 100h there is unignorable diffusion. Furthermore, in the 900 °C we can see the more segregation and about 30% loss of Europium. Diffusion of the implanted Eu was determined using Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), while the radiation damage and its annealing at these temperatures have been measured by Raman spectroscopy. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to investigate the effect of annealing on the surfaces of the implanted samples.

FOCUSED ION BEAM DEVICE PROTOTYPING EMPLOYING LIGHT AND HEAVY IONS

P. Mazarov, L. Bruchhaus, S. Bauerdick, M. Kahl, A. Nadzeyka, R. Jede

Raith GmbH, Konrad-Adenauer-Allee 8, 44263 Dortmund, Germany

e-mail: paul.mazarov@raith.de

Nano device prototyping (NDP) is essential for realizing and assessing ideas as well as theories in the form of nano devices, before they can be made available in or as commercial products. Application results patterned similarly to those in the semiconductor industry (usually carried out by optical lithography, for the fabrication of cell phone/computer processors, or memories) will be presented. For NDP, some requirements are different: thus, other technologies are employed. Currently, in NDP, for many applications direct write Gaussian vector scan electron beam lithography (EBL) is used to define the required features in organic resists on this scale.

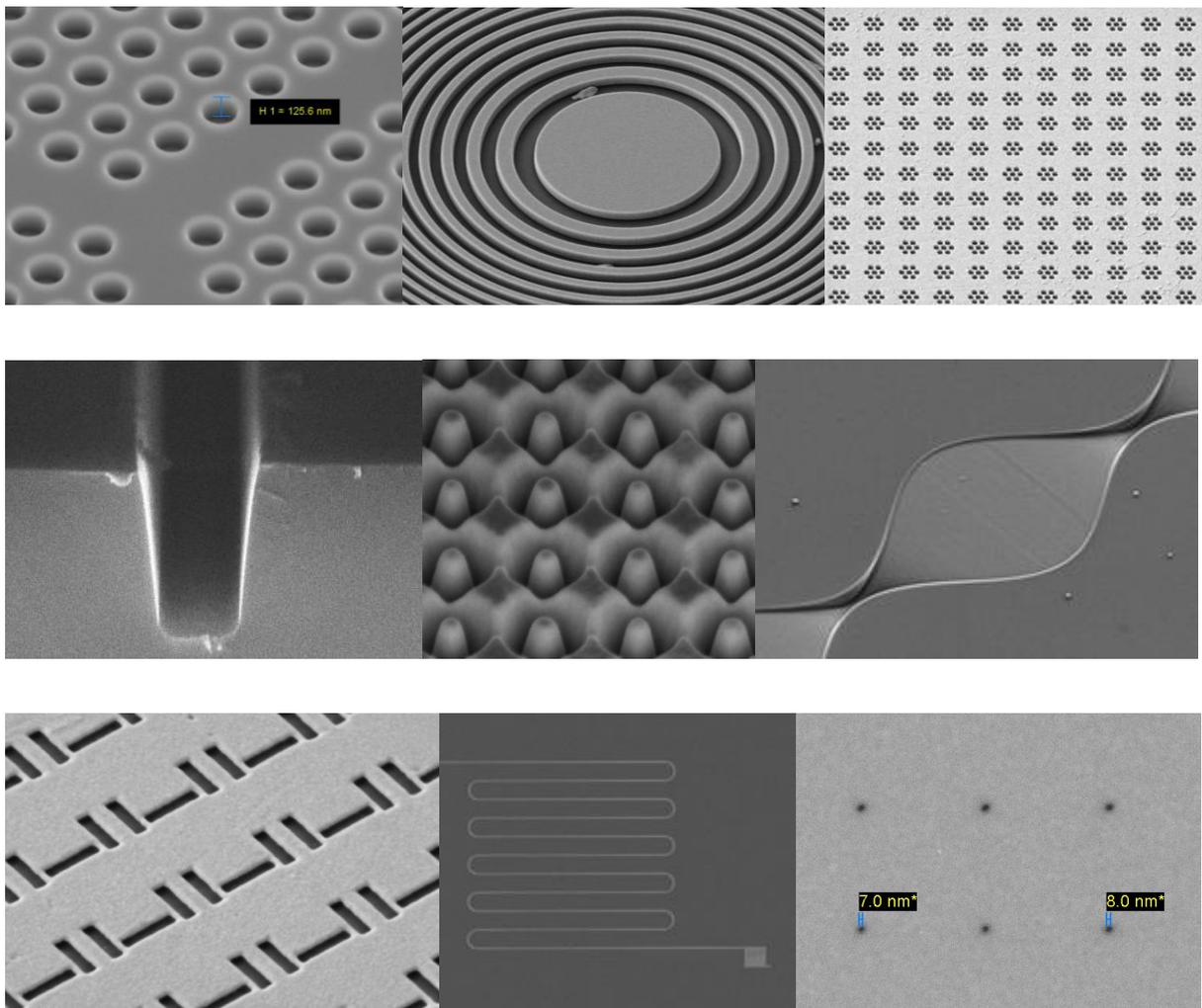


Figure 1. Some examples for nano device prototyping.

We will take a look at many application results carried out by ion beam techniques with a special focus on those based upon liquid metal ion sources, as recent developments have significantly increased their applicability for NDP [1]. Combining this Focused Ion Beam (FIB) technology with a lithography platform, advanced FIB nanofabrication enables applications such as X-ray zone plates, large area gratings, plasmonic arrays, and wafer-scale nanopore devices (Fig. 1).

FIB tools are mainly based on Gallium liquid metal ion sources (LMIS). We have extended the ion column and source technology towards new ion species employing a liquid metal alloy ion source (LMAIS) and an ExB filter for the long-term stable delivery of multiple ion species. This range of ion species with different mass or charge (see Figure 1) can be beneficial for various nanofabrication applications and especially for ion implantation down to the single ion level. We focus mainly on the family of alloys based on Au, Si and Ge, whereas nearly half of the elements of the Periodic Table are in principle available in LMAIS technology (Fig. 2) [2].

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																											
Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn																																	
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> </tr> </tbody> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																																

Figure 2. Periodic table, available ion species for LMAIS and other ion sources, LMIS and LMAIS: The red marked elements in the periodic table can be provided as single or doubly charged mono- or even as heavy polyatomic ions (cluster).

Main properties of a modern LMAIS are long life-time, high brightness and stable ion current. As an example a characteristic mass spectrum of a AuYSi LMAIS [3] is shown in Fig.3. This contribution will cover the physical basics and experimental results of LMAIS,

their physical properties (I-V characteristics, energy spread) and questions of the preparation technology using elementary as well as binary and ternary alloys as source material. Furthermore selected applications will be presented to underline the impact of these sources in modern nanotechnology by highly focused ion beams.

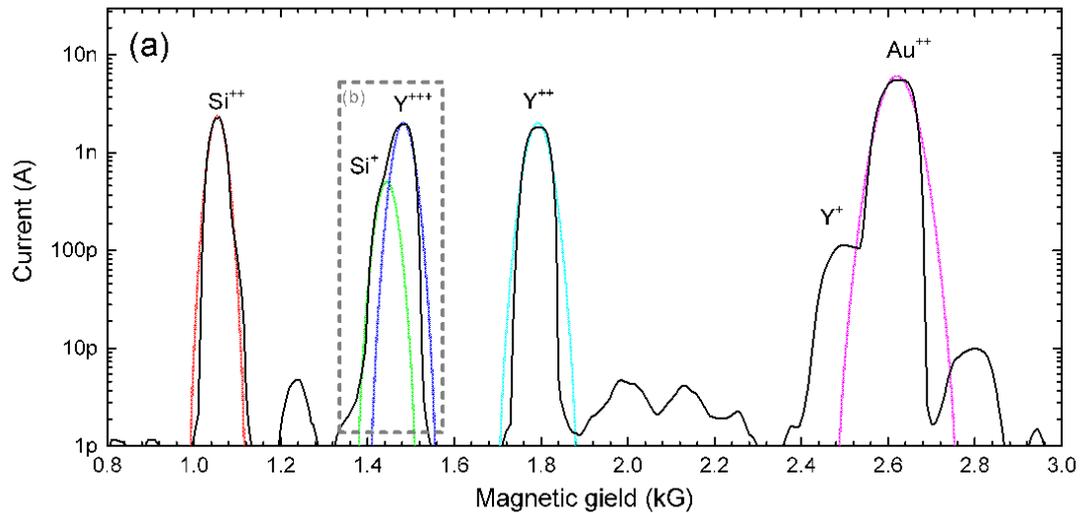


Figure 3. Mass spectrum of a AuSiY LMAIS.

1. L. Bruchhaus, P. Mazarov, L. Bischoff, J. Gierak, A. D. Wieck, and H. Hövel “Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: A review”, *Appl. Phys. Rev.* 4, 011302 (2017).
2. L. Bischoff, P. Mazarov, L. Bruchhaus, J. Gierak “Liquid metal alloy ion sources—An alternative for focussed ion beam technology”, *Appl. Phys. Rev.* 3, 021101 (2016).
3. N. Kukharchyk, R. Neumann, S. Mazarov, P. Bushev, A. Wieck and P. Mazarov "Development of Yttrium alloy ion source and its application in nanofabrication", *Appl. Phys. A* 122, (2016)

MODIFICATION OF INDIUM IMPLANTED GLASSY CARBON BY THERMAL ANNEALING AND SHI IRRADIATION

E. Njoroge^{*}, C. Theron^{*}, M. Mlambo^{*}, T. Hlatshwayo^{*}, V. Skuratov[#], J. Malherbe^{*}

^{*}*Physics Department, University of Pretoria, Pretoria, South Africa, e-mail: eric.njoroge@up.ac.za;*

[#]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia.*

The structural changes, migration behavior of indium (In) implanted into glassy carbon and the effect of annealing on radiation damage introduced by ion implantation were have been investigated. The implantation of indium in glassy carbon substrates was done at a fluence of 2.0×10^{16} ions/cm² and energy of 360 keV at room temperature (RT) and 350 °C. The RT implanted samples were isochronally annealed in vacuum at 200, 300, 400, 600 and 1000 °C for 1 hour. The GC substrates implanted at 350 °C were irradiated with Xe²⁶⁺ ions with energy of 167 MeV at room temperature to a fluence of 5.0×10^{12} , 5.0×10^{13} , 1.0×10^{14} , 5.0×10^{14} , ions/cm². The as-implanted, annealed and the swift heavy ion (SHI) irradiated samples were characterized by Raman spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry (RBS). The Raman results revealed that RT and 350°C implanted GC structure was damaged and had an almost amorphized structure. The density of the implanted layer was observed to increase from 1.42 to 2.22 g/cm³ at the implantation dose. Isochronal annealing of the RT implanted samples resulted in some recrystallisation which varied with increasing temperature and the diffusion behaviour of implanted In. Fickian diffusion of implanted In started to occur after annealing the RT implanted samples at 300 °C, however, structural changes in the GC were observed after annealing at 200 °C. At higher annealing temperatures of 400 and 600 °C resulted in diffusing toward the surface of GC accompanied by a loss of In. At the highest annealing temperature of 1000 °C, the glassy carbon structure did not revert back to the pristine GC structure, although all the implanted In had diffused out. The SHI irradiation of the 350 °C implanted sample at increasing fluence, did not result in visible shift of the In profile. However, the irradiation did induce considerable damage to the GC structure.

Introduction

Glassy carbon (GC) or vitreous carbon is a synthetic form of carbon with very attractive physical and chemical characteristics which combine ceramic properties with those of graphite. GC is a homogenous isotropic and continuous form of carbon material prepared by controlled pyrolysis of organic resin precursors. This black and glass-like material has fracture behaviour is similar to that of glass from which it derives the name. This material has a complicated network structure having a level microstructural disorder consisting of a mixture of graphite like ribbons or micro fibrils (turbostratic structure) therefore long range order does not exist. GC is a micro-polycrystalline material made up of multilayers primarily consisting of sp^2 bonds but unlike graphite it has been suggested that GC has a fullerene-related microstructure.

In this study, the effectiveness of glassy carbon as a good containment material, In ions are implanted into GC substrates to a fluence of 2.0×10^{16} ions/cm² at room temperature and at 350 °C. Post ion implantation annealing and SHI irradiation experiments of implanted GC were conducted to investigate the stability, diffusion and structural modification of GC. This has been performed by Raman spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) analysis techniques. The samples implanted at 350 °C were irradiated with 167 MeV Xe ions to a fluence of 5×10^{14} ions/cm² at room temperature.

Experimental

Commercially available glassy carbon (SIGRADUR[®] G) with density of 1.42 g/cm³ was used as the substrate. Indium ions with energy of 360 keV were implanted into the polished glassy carbon surface, to fluence of 2.0×10^{16} ions/cm² at near room temperature (RT) and at 350 °C. Some of the RT implanted samples were isochronally annealed in vacuum at temperatures of 200, 300, 400, 600 and 1000°C for 1 hour. To investigate radiation effects from potential nuclear waste materials, we irradiated the GC material with Xe²⁶⁺ ions with energy of 167 MeV at room temperature to a fluence of 5.0×10^{12} , 5.0×10^{13} , 1.0×10^{14} , 5.0×10^{14} , ions/cm² using the IC-100 cyclotron at FLNR JINR in Dubna, Russia.

The structure of GC before implantation, after implantation, the effect of annealing and SHI irradiation were investigated by Raman spectroscopy. The depth profiles of indium implanted in glassy carbon, behaviour after annealing and SHI irradiation were monitored using Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using α -particles with energy of 1.6 MeV at a backscattering angle of 165°.

Results and Discussion

The Raman spectra of pristine GC, room temperature and 350 °C implanted GC at a dose of 2.0×10^{16} ions/cm² at 360 keV in the 1200 - 1800 cm⁻¹ range are shown in Figure 1. The pristine GC spectrum is composed two typical peaks at approximately 1350 and 1585 cm⁻¹. The two peaks are characteristic of carbon materials with sp^2 bonds and describe the order-disorder relationship in the material. There is also a hump at 1620 cm⁻¹ (D' peak) which is attributed to small sp^2 crystallites in GC that results in a Raman doublet of the 1585 and 1620 cm⁻¹ peaks. For the RT and 350 °C implanted GC, the effect of In implantation on the structure of GC is shown by the drastic change in the Raman spectra with the appearance of a

broad peak between 1200 and 1700 cm^{-1} . The indium ion implantation damaged the near surface region of GC resulting in an increase in disorder and the destruction of graphitic microcrystals leading to the amorphization of virgin GC structure. The implantation temperature of 350 $^{\circ}\text{C}$ did not have a major influence in the structure of GC compared to the RT implantation and the shape of the broad peaks are similar.

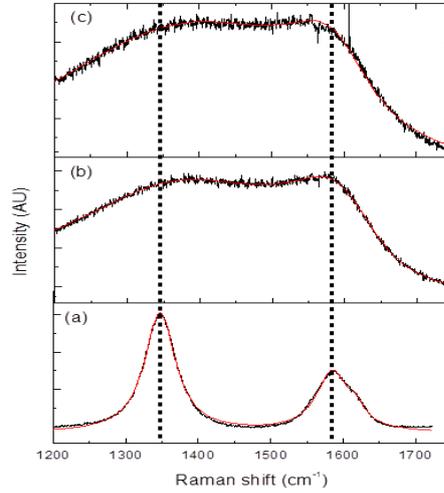


Figure 1: Raman spectra of (a) pristine glassy carbon, (b) indium implanted glassy carbon at room temperature (RT) and (c) at 350 $^{\circ}\text{C}$.

The I_D/I_G ratio of pristine GC was found to be 1.4 and this value is typical for nano-sized disordered sp^2 carbon materials [1]. The crystallite size, L_a for SIGRADUR[®] G GC was calculated using equation 1 and found to be 3.14 nm. This crystallite size confirms that glassy carbon is indeed a nano-crystalline graphite material. The crystallite size of the amorphized region after ion implantation was found to be 1.328 nm. This confirms that In ion implantation leads to more damage and disordered region with reduced crystallite size.

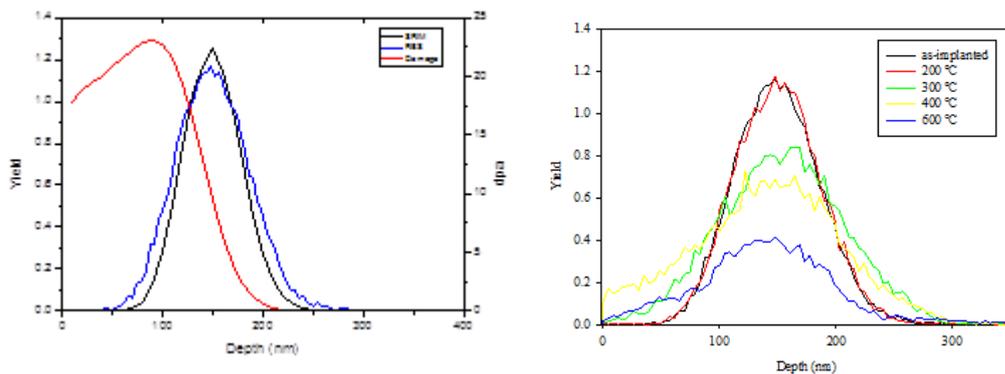


Figure 2: (a) Depth profile of In implanted in glassy carbon at room temperature (b) after annealing.

The experimental depth profile of the implanted In was found to be Gaussian and the FWHM was found to be slightly broader than the simulated SRIM profile. The In projected range (R_p) and range straggling (ΔR_p) of the of In distribution in GC calculated with SRIM were approximately 144.8 nm and 28.1 nm, respectively. At annealing temperature of 300 $^{\circ}\text{C}$, the

depth profile broadened and exhibited tailing on both sides of the profile. The FWHM of this profile is wider than that of the as-implanted and 200 °C profiles as seen in Figure 2. The implanted indium starts to diffuse at 300 °C and the shape of the profile is still Gaussian. Since the depth profile was still Gaussian, this indicates that Fickian diffusion occurred when the samples were annealed at this temperature. This broadening of the profile is due to indium trapping in implantation induced defects within the amorphous region.

After annealing at 400 °C, the In profile is asymmetric and no longer Gaussian with In profile shifting towards the surface. The shift of the In concentration maximum after annealing at 400 °C is due to the thermal diffusion of In. This diffusion towards the surface is in the more damaged region of GC. No significant shift towards the region of undamaged GC beyond the amorphized region was observed to occur indicating a presence of a diffusion boundary. The diffusion of In at 300 – 600 °C is due to the presence of defect traps present in the amorphized region. At this temperature range, the thermal energy of implanted ions is enough overcome the diffusion barriers in the system and migrate through the amorphized region of glassy carbon towards the surface. The diffusion coefficient of indium migration within the damaged glassy carbon was estimated by comparing the FWHM of the as-implanted indium depth profile to that of the sample annealed at 300 °C for 1 hour using an in-house code developed by Malherbe et al. [2]. The value for the diffusion coefficient of $2.15 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ was obtained.

After SHI irradiation, the degree of disorder increased with increasing fluence of irradiation. With increase in the irradiation dose, the damage level also increased and the clusters become smaller due to loss of short-range order. The thermal spike due to SHI irradiation was not sufficient enough to cause further damage or recrystallization of the amorphized region. SHI irradiation does not influence the diffusion of indium and no diffusion of indium towards un-damaged GC occurred and the implanted indium was stable.

Conclusions

The GC surfaces were changed to an amorphous structure by indium ion implantation due to strong disorder increase at the near surface. The density of the GC surface increased from 1.42 to 2.22 g/cm³ due to the formation of a modified amorphous structure by In ion implantation. The RT implanted In profiles are stable after annealing up to 300 °C where Fickian diffusion was observed to occur. At higher temperatures the In ions have migrated toward the surface and out of the GC substrate. The thermal spike due to SHI irradiation at increasing doses did not result in any In diffusion but in only structural modification. The SHI irradiated GC resulted in further break down of the graphitic ribbons leading to increased degree of bond disorder within the amorphized region resulting in smaller crystallite size.

[1] A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61, (2000) 14095–14107.

[2] JB Malherbe et al. Nucl. Instr. and Meth. (2017) submitted.

***In-situ* RBS STUDIES OF STRONTIUM IMPLANTED GLASSY CARBON**

O.S. Odutemowo*, J.B. Malherbe*, C.C. Theron*, E.G. Njoroge* and E.Wendler#

* Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa.

Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, Germany.

Glassy carbon (GC) is an advanced allotrope of carbon which combines the properties of glass, ceramic and graphite. It has been described as a purely sp^2 artificial carbon with superior features when compared to graphite [1]. The properties of glassy carbon include high hardness and strength, extreme thermal resistance, high corrosion resistant and extreme resistance against thermal shock [2]. These properties suggest that glassy carbon might be a good containment material for high level nuclear wastes.

The diffusion behaviour of strontium in glassy carbon due to heat treatment was investigated using real time *in-situ* Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The glassy carbon samples were implanted with 200 keV strontium ions to a fluence of 1×10^{16} Sr^+/cm^2 at room temperature.

Real-time RBS analysis was carried out *in-situ* in a vacuum chamber fitted with a copper heating stage. The setup allowed for the sample to be annealed and analyzed simultaneously over a wide range of temperature. The RBS spectra were acquired with 1.6 MeV He^+ particles using a backscattering angle of 165° and the sample was tilted 10° towards the detector. The annealing procedure is shown in Fig. 1.

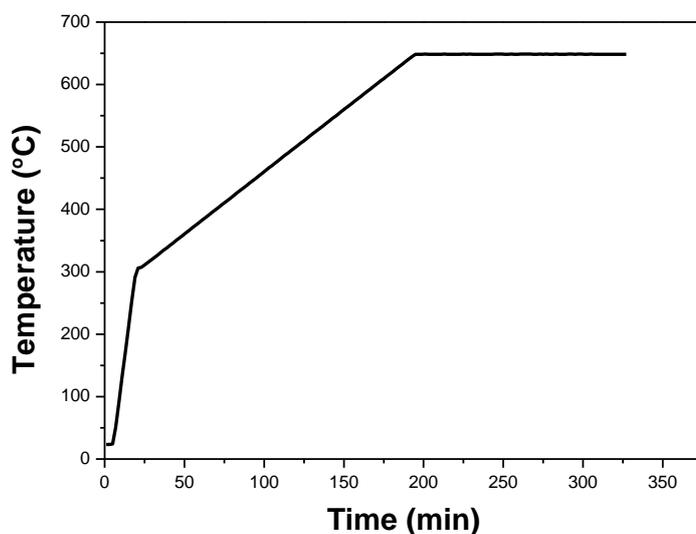


Fig. 1: Graph showing the temperature profile during *in-situ* analysis.

Diffusion of the implanted strontium towards the bulk was observed after annealing the sample at temperature ranging from 450 °C – 560 °C. The diffusion depth was limited to the end-of-ion-range region where there was still some radiation damage present. At high annealing temperatures, segregation of the implanted Sr was observed. The segregation was not accompanied by a loss of Sr. The RBS spectra observed after annealing the sample at 650 °C isothermally for 2 h show that there was no further diffusion/segregation of strontium.

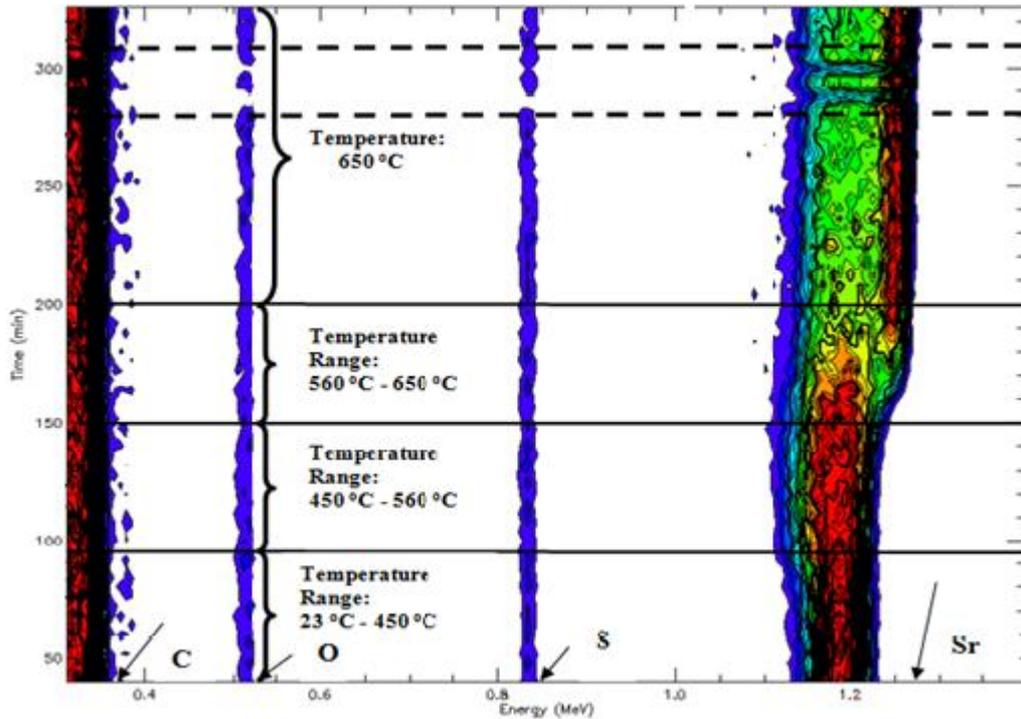


Fig. 2: Contour plot representation obtained during real-time RBS analysis. The vacuum annealing was carried out *in-situ*. The arrows indicate the surface channels for all the atomic species present.

- [1] S.S. Bukalov, Y. V Zubavichus, L.A. Leites, A.I. Sorokin, A.S. Kotosonov, Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to raman spectroscopy and x-ray diffraction data, *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 5 (2014) 186–191.
- [2] H.O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes publications, New Jersey, 1993.

PHASE TRANSFORMATION IN $^{64}\text{Zn}^+$ IONS AND THERMAL OXIDIZED SAPPHIRE

V.V. Privezentsev^{1,*}, O.S. Zilova², A.V. Burmistrov², A.A. Batrakov², M.Yu. Presniakov³

¹*Institute of Physics & Technology, Russian Academy of Sciences, 117218 Moscow, Russia,*
**)privezentsev@ftian.ru*

²*National Research University "MPEI", 111250 Moscow, Russia*

³*National Research Center "Kurchatov Institute", 123182 Moscow, Russia*

The properties of metal and metal oxide nanoparticles (NPs) are comprehensively investigated because of its possible application in modern opto/microelectronic devices. Metal zinc NPs can be use in UV photo-detectors based on surface plasmon resonance phenomena [1]. Zinc oxide NPs plays an important role, since ZnO has wide direct-band gap of 3.37eV and large exciton binding energy of 60meV. So it can be used in UV light-source and electroluminescence displays. According to other ZnO unique properties its NPs may be used in solar cells, gas sensors, spintronics devices and memristors. There were some attempts to form the Zn and ZnO NPs in Al₂O₃ by Zn ion implantation and thermal oxidation [2-4]. Here we present the study of phase transformation and visualization of Al₂O₃ implanted by $^{64}\text{Zn}^+$ ions and thermal oxidizing at elevated temperatures.

Single crystal Al₂O₃ (012) substrates were implanted by $^{64}\text{Zn}^+$ ions with a dose of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and energy of 100keV. To avoid the substrate significant heating effect the ion beam current density was $j \leq 0.5 \mu\text{A/cm}^2$. After implantation the substrates were subjected to furnace annealing in oxygen during 1h at temperature range from 400 up to 1000°C with a step of 100°C.

Surface topology of the samples was observed using scanning electron microscopy (SEM) MERA3 (TESCAN) in a second emission (SE) and back scattering (BSE) modes. The last mode can us to obtained so-called Z-contrast and element mapping.

Visualization of the sapphire subsurface layer was carried out with the help of an analytical complex based on Titan 80-300 (FEI) transmission electron microscope (TEM). With the help of focused ion beams (FIB) the electron-transparent membrane samples (*cross-section*) were prepared. The obtained samples had lateral dimensions of $14 \times 8 \mu\text{m}$ and a thickness of 10-50nm. Using the energy-dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis it is possible to determine the stoichiometric composition of the clusters after implantation and high-temperature oxidizing. The images were obtained in TEM using two methods for detecting scattered electrons: 1) bright-field with recording of electrons scattered at small angles. This method of recording allowed to obtain data on the structure and composition of the subsurface layer, and also to analyze its phase

structure using direct visualization of the crystal lattice. 2) Also there was used the method of detecting electrons elastically scattered from crystal lattice atoms at large angles, using a high-angle annular dark-field (HAADF) detector. In this case, the images have a significant Z-contrast, which allowed determining the structure elements by direct visualization and analysis of the Fourier transforms of the atomic structure images.

The chemical state of sample element with profile control was investigated by Auger electron spectroscopy (AES) using the UHV module based on NANOFAB 25 platform (NT-MDT). The energy resolution of electron spectrometer SPECS Phoibos 225 through the Ag 3d_{5/2} line was 0.78 eV for non-monochromatic X-ray Mg K α illumination. For layered depth analysis of the AES curves the etching with a rate of 1 nm/min using Ar⁺ ion beam with energy of 3keV was used. This beam has a diameter of 0.7mm and was replaced to the sample surface normal under angle of 50°. For investigation scan area was 2.8×4.0 mm².

In as implanted sample the surface is not uniform: it has the roughness, namely, surface open voids with in the plane characteristic dimension of 10nm and an average roughness about 1.5nm. During thermal treatment in oxygen atmosphere the surface structure has continually transformation. The results indicate the formation of an amorphized area in sapphire subsurface layer after Zn ion implantation. Zn implant distribution has a Gaussian shape. After Zn ion implantation the Zn metal NPs in amorphous state were existed in sapphire substrate layer.

After Zn thermal oxidizing at temperature in temperature range from 400 up to 600°C the Zn metal NPs in crystalline state were created in sapphire substrate layer. By subsequent oxidizing in temperature range from 700 -800°C the zinc nanoparticles were oxidized to the zinc oxide phase and ZnO NPs with structure Zn(core)/ZnO(shell) were created in sapphire substrate.

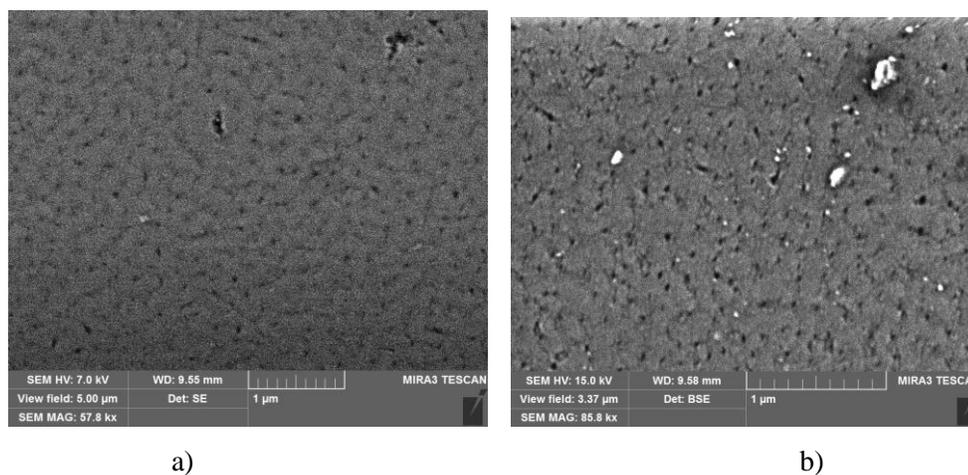


Fig. 1. SEM-SE (a) and BSE (b) images of Zn implanted and annealed at 900°C Al₂O₃ substrate.

After annealing at temperatures 900-1000°C and higher the ZnO NPs were disappeared and the ZnAl₂O₄ phase was formed in Al₂O₃ substrate. Thus on the sapphire surface the deep voids with depth down to 25nm were formed due to out of Zn diffusion from sapphire surface.

On Fig. 1 there are presented SEM-SE (a) and BSE (b) images of Zn implanted and annealed at 900°C sapphire samples. From the Fig.1,a one can see, that after annealing on a sample surface the big number of deep voids are existed. They are located between longitudinal the shallow pricks. On image the surface voids are presented as black spots. The formation of these voids is attributed to the Zn NP creating in the sapphire near-surface layer and the subsequent Zn out of diffusion from the sample surface to the surrounding atmosphere during high temperature oxidizing. One can see and bright spots too, which have in plane characteristic dimension order of 10nm. From the last image on a Fig.1,b one can see, that in annealed at 900°C sample state the bright spots with in the plane characteristic dimension order of 10nm are presented. From these two images on Fig.1 we can proposed, that these NPs were connected with element which has the atomic mass grater than atomic mass of Al₂O₃ matrix element, i.e. metal Zn, zinc oxide ZnO or ZnAl₂O₄ phase on the sample surface.

On Fig. 3 there are presented survey bright field TEM (a) and HRTEM (b) images of Zn implanted and annealed at 900°C Al₂O₃ sample (in insert there are presented the FFT of image b).

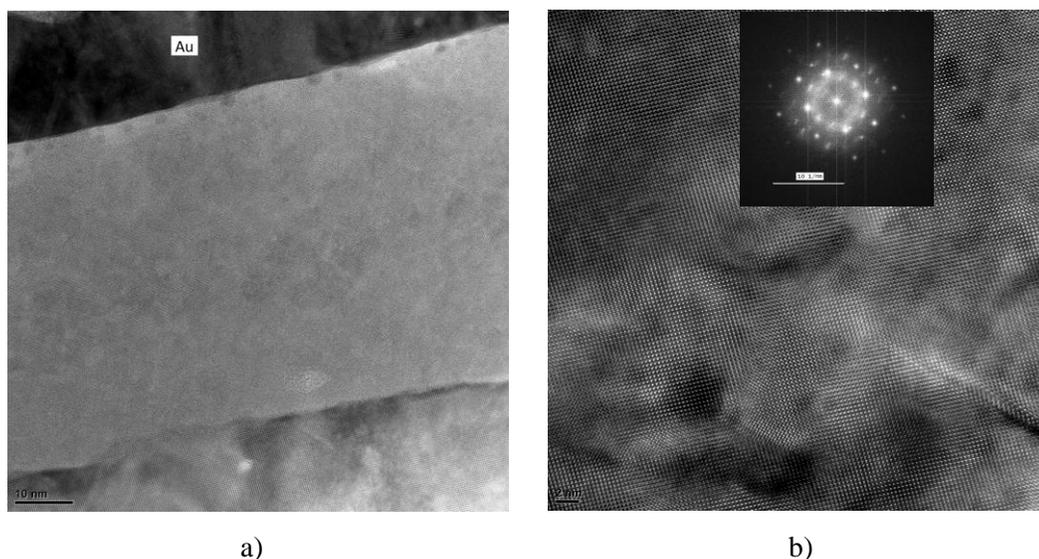


Fig. 2. Survey bright field TEM image (a) and HR TEM (b) image of crystalline sample part of Zn implanted and annealed at 900°C Al₂O₃ substrate (in insert the FFT of image b is presented).

In Fig.1 one can see the middle image part that presented the amorphised region of sapphire sample. Below is the broken crystal sapphire layer. In this layer, you can see various radiation

defects, which are represented as a image contrast. In insert the FFT of image Fig.2,b is presented. It confirms the presence of some part of the amorphized phase in this sample region and it differs from the same FFT for the sapphire crystalline part. From this it can be concluded that in this sample region there can be phases of zinc, its oxide or zinc spinel, since all they have interplanar parameters close to each other, for example, 2.4759Å for ZnO and 2.4380Å for ZnAl₂O₄ [5].

On Fig. 3 there are presented X-ray AES spectra of Al₂O₃ substrate after Zn implantation (a)

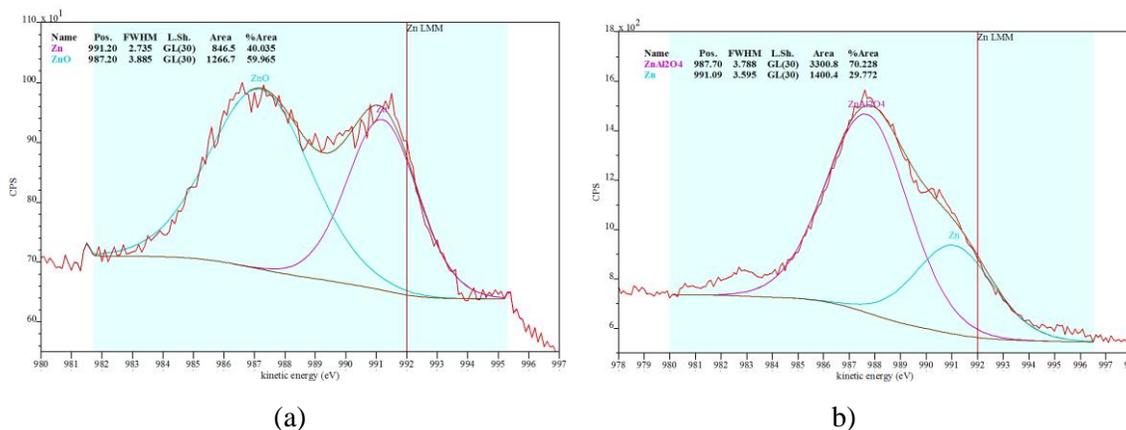


Fig. 3. AES in depth spectra of Zn implanted Al₂O₃ for the samples: as implanted at a depth of 80 nm (a) and after annealing at 900°C in oxygen for the depth of 30nm (b).

and after thermal oxidizing at 900°C (b). Data were measured at a depth region from 0 nm up to 100nm across a signal maximum at 80nm. On can see that the spectrum in a Fig.3,a consists of two curves, whose maxima correspond to the following quantities, namely, 987.3eV (Zn⁺ state, for example, ZnO) and 991.3eV (Zn⁰ state, namely, metal Zn) [6, 7]. On can see that the spectrum in Fig.3,b consists of two curves too. Namely, these maxima corresponded to the following quantities: 987.7eV (Zn⁺ state, for example, zinc spinel, i.e. gahnite ZnAl₂O₄) and 991.1eV (Zn⁰ state, namely, metal Zn) [6, 7].

1. Metal Oxide Nanostructures and Their Applications. Ed. by Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn. Chonbuk National University, S.Korea, 2010.
2. C. Marques, N. Franco, L.C. Alves, R.C. da Silva, E. Alves, G. Safran, C.J. McHargue. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 257 (2007) 515.
3. X. Xu, X.H. Xiao, F. Ren, C.Z. Jiang. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 268 (2010) 2702.
4. Y. Shen, W. He, D. Zhang, X. Zhang, Y. Xue, C.L. Liu. J. Luminesc., 131 (2011) 2725.
5. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I (1953) 16.
6. Hand Book of XPS, G.E. Muilenberg (ed.), Perkin-Elmer Co. 1979.
7. The NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps>.

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ
ОПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЫ CdS-SnO₂- СИТАЛ МЕТОДОМ
ВИМС**

**STUDY OF THE COMPOSITION AND PROFILE OF DISTRIBUTION OF ATOMS
ON THE SEMICONDUCTOR STRUCTURE OF CdS-SnO₂-SITAL BY THE SIMS
METHOD**

А.А. Абдувайитов, Х.Х.Болтаев
A.A. Abduvayitov, Kh.Kh. Boltaev

*Ташкентский государственный технический университет
Ташкент, Узбекистан khurshid.boltaev@gmail.com*

Profiles distribution of atoms Si, Cd, Sn, S on depth of system Ni-CdS-SnO₂ are studied. It is shown, that at a thickness of films CdS and SnO₂ it is less than 10 microns on border of section CdS/SnO₂ and SnO₂/sital width of a transitive layer (depth interdiffusion atoms) does not exceed more than 1-2 micron.

Изучение профиля распределения атомов по глубине системы CdS-SnO₂-ситал показали, что в случае тонких пленок ($d < 10 \mu\text{м}$) ширина переходного слоя на границе CdS/SnO и SnO/ситал не превышает 0,15–0,18 мкм.

Известно, что для решения ряда технических задач, например для создания устройств корреляционной обработки оптических и электрических сигналов широко используются фоторезистивные плёнки из GaP, CdS и другие осажденные на прозрачные диэлектрические подложки с прозрачными металлизированными слоями типа ситал-SnO₂. На поверхность таких полупроводниковых плёнок наносятся контакты в виде полос из благородных металлов (никель, серебро и др.). Полупроводниковые структуры типа ситал Ni-CdS-SnO₂ и др. создаются путем последовательного вакуумного напыления (осаждения) отдельных компонентов.

В данной работе в качестве подложки использован ситал. На подложке сначала осаждался слой SnO₂ толщиной 10 мкм, а затем на его поверхность-слой CdS толщиной >10 мкм. Пленки напылялись ступенчато так чтобы на обзорной поверхности имелись ситал, SnO₂ и CdS.

Первые опыты по измерению основных химических компонентов в процессе ионного травления показали, что скорость ионного травления CdS составляет ~ 2,2 мкм/час. Визуальное изучение поверхности образцов после ионного травления показало, что эффект кратера должен существенно искажать глубинное распределение компонентов структуры. Для уменьшения влияния этого эффекта после ряда пробных измерений участок поверхности ограничивался диафрагмой из медной фольги толщиной 40 мкм с отверстием $\varnothing = 1 \text{ мм}$.

В обзорном спектре наряду с пиками компонентов системы обнаруживались пики примесных атомов Cr, C, Na, Ca, Al, K и др. Для измерений в условиях масс-спектрометра MS 7201 эти образцы пришлось разрезать на куски. Для получения глубинного распределения компонентов полупроводниковых структур в процессе ионного травления фиксировались пики Cd, S, Sn, и Si (компонент ситала).

На рис. 1 показаны зависимости интенсивности этих пиков от времени ионного травления и от глубины с учетом определенной выше скорости травления. Из рисунка видно, что пики Sn и Si резко возрастают примерно после одного и того же времени травления, в то же время пики Cd и S этого же момента лишь начинают медленно спадать.

Чтобы оценить какой характер глубинного распределения в области границы между SnO₂ и ситалом ионное травление отдельно проводили на участках ситала, покрытых только слоем SnO₂. Профили распределения, снятые на этих участках, показаны на рис.2. Видно, что толщина переходного слоя на границе SnO₂/ситал составляет 0,15±0,18 мкм.

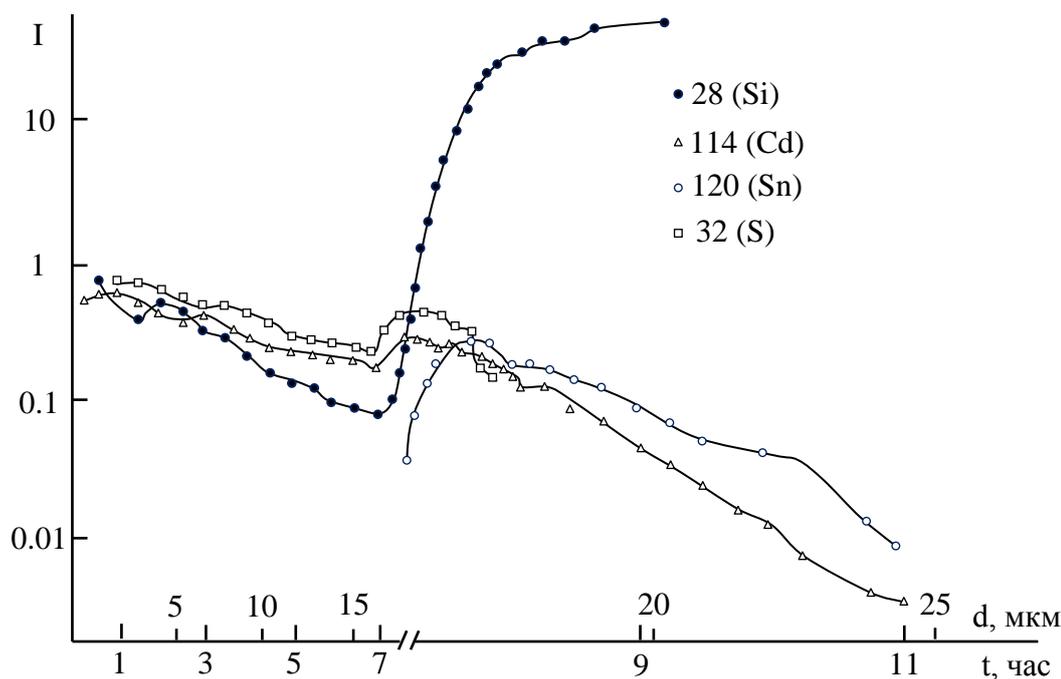


Рис. 1. Зависимости величин пиков 114 (Cd) - △, 28 (Si) - ●, 32 (S) - □, 120(Sn) - ○ от глубины травления образца Иб.

Сравнивая профили на рис.1 и на рис.2, можно сделать вывод, что для тонких слоев примененная нами методика позволяет с хорошим глубинным разрешением

фиксировать профили распределения. Что касается пленок более 10 мкм, то в этом случае ошибка, по-видимому, связанная с неравномерным ионным травлением, резко уменьшает глубинное разрешение и позволяет фиксировать лишь глубину перехода от CdS к SnO₂ и ситалу. Толщина переходного слоя по этим данным может быть оценена ~2-3 мкм. Если говорить о простирающемся до 20-25 мкм распределении Cd и S, то этот факт можно связать либо с методикой измерений, либо с диффузионными процессами. Для более определенного суждения необходимы дополнительные сравнительные исследования на образцах с заведомо неразмытыми переходами между слоями.

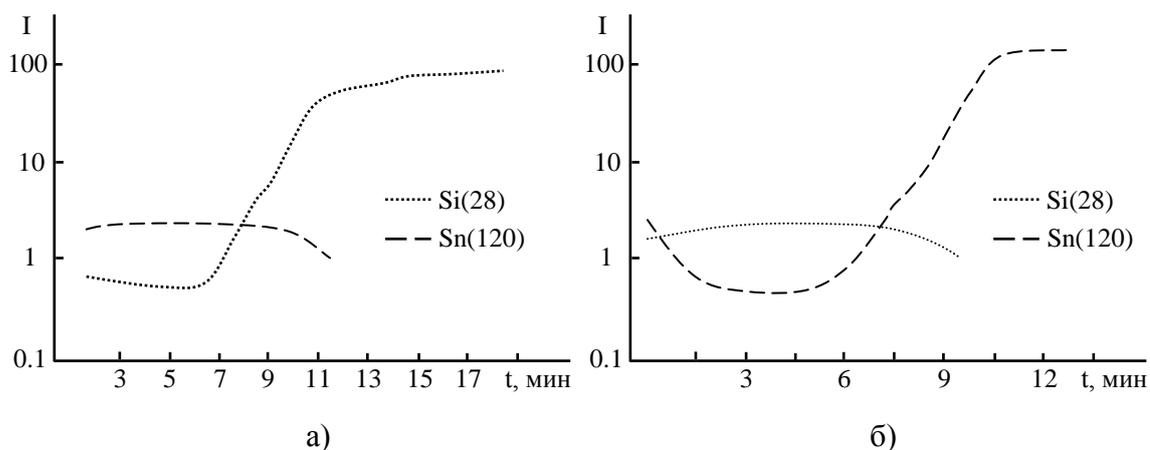


Рис. 2 Профили распределения, полученные на участках, покрытых только слоем SnO₂.

Профили концентраций, полученные при изучении полупроводниковой структуры CdS-SnO₂ – ситал, свидетельствуют о том, что более четкие результаты получаются при изучении тонких слоев таких, как пленка SnO₂ на ситале. При анализе слоев большой толщины (>10 мкм) профили концентрации вблизи границ могут существенно искажаться) из-за неравномерного травления различных компонентов. Полученное в данной работе удлиненное распределение CdS может быть также связано с диффузионными процессами, которые в известных условиях не исключаются технологической обработкой полупроводниковых структур.

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ F_2 И F_3^+ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ 12 МэВ ^{12}C

PECULARITIES OF F_2 AND F_3^+ CENTERS LUMINESCENCE IN LiF CRYSTALS IRRADIATED WITH 12 MeV ^{12}C

А. Акилбеков¹, А. Даулетбекова¹, Н. Кирилкин², Р. Забелс³, М. Бацжуманов⁴,
М. Здоровец^{5,6}
A. Akilbekov¹, A. Dauletbekova¹, N. Kirilkin², R. Zabels³, M. Baizhumanov⁴,
M. Zdorovets^{5,6}

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, 010008, Астана, Казахстан, akilbekov_at@enu.kz

²Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6 Дубна, Россия

³Институт физики твердого тела, Университет Латвии, ул. Кенгарага 8, LV- -1063, Рига, Латвия

⁴Государственный университет им. Шакарима города Семей, ул. Глинки 20А, 071412, Семей, Казахстан

⁵Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, 050032, Алматы, Казахстан

⁶Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

In this work, we present results of the study on the volume luminescence of F_2 and F_3^+ centers, and the luminescence of these centers along the ion path, nanohardness on the frontal surface, and the surface of the cross-section in LiF crystals irradiated with 12 MeV carbon ions. The effect of a burst of luminescence is observed at the end of the ion path. Thus, the effect is associated with the creation of anion vacancies by the mechanism of elastic collisions.

1 Введение

Ионная модификация материалов зарекомендовала себя как эффективный инструмент для формирования и модификации электрических, оптических, механических и химических свойств широкого круга материалов. Исследование изменения свойств материалов во взаимосвязи представляет сложную задачу и кристаллы LiF играют роль при решении подобных проблем, вследствие простой структуры и хорошей изученности радиационных повреждений.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию объемной люминесценции F_2 и F_3^+ центров, люминесценции этих центров вдоль ионного пути, нанотвердости на фронтальной поверхности и поверхности поперечного скола в кристаллах LiF, облученных ионами углерода с энергией 12 МэВ.

2 Эксперимент

Облучение образцов кристаллов LiF проводилось на циклотроне DC-60 при плотности тока пучка 10 нА/см^2 , при котором нагревом образца во время облучения можно пренебречь [1]. Флюенс изменялся от 10^{12} до 10^{15} ион/см². Фотолюминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 473 нм и измерялась в диапазоне 500-900 нм. Для

исследования микро- и наномеханических свойств использовалась система для индентирования Agilent Nano G200 (США), она позволяет делать стандартные измерения CSM (Continuous Stiffness Measurement) в режиме постоянной регистрации приложенной силы и смещения острия индентора.

3 Результаты и обсуждение

Полосы поглощения F_2 и F_3^+ центров сильно перекрываются что затрудняет исследование. Впервые детальные исследования по F_2 и F_3^+ центрам проводились ученым Nahum [2]. В дальнейшем, исследования (Александров и Ч.Б. Луцки [3], Скуратов, [4, 5] и др.) установили, что эти ЦО образуются по реакциям: $F + V_a^+ \rightarrow F_2^+$, $F_2^+ + e \rightarrow F_2$, $F_2 + V_a^+ \rightarrow F_3^+$.

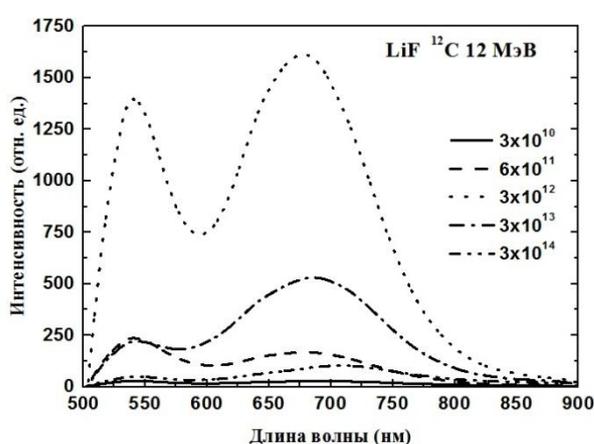


Рисунок 1 Спектры фотолюминесценции для F_2 (670 нм) и F_3^+ центров (530 нм) при возбуждении светом 473 нм для кристаллов LiF, облученных ионами ^{12}C с энергией 12 МэВ до различных флюенсов

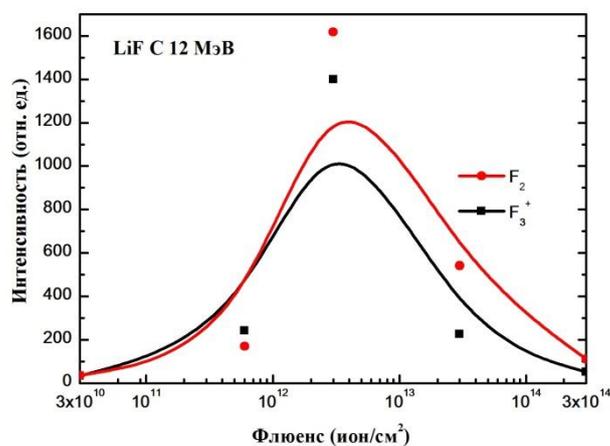


Рисунок 2 Интенсивность люминесценции для кристаллов LiF, облученных ионами ^{12}C с энергией 12 МэВ в зависимости от флюенса (плотности поглощенной энергии)

Присутствие F_2 и F_3^+ центров можно наблюдать по их люминесценции (рисунок 1). Следует отметить, что при малой оптической плотности концентрация F_2 и F_3^+ центров пропорциональна интенсивности люминесценции. Однако, этому препятствует снижение люминесценции как F_2 , так и F_3^+ центров с ростом флюенса, что показано на рисунках 1 и 2.. Тушение люминесценции этих центров окраски наблюдали Montereali при облучении электронами [6] и Скуратов при облучении быстрыми ионами [4, 5]. Тушение люминесценции [4, 5] в кристаллах LiF связывают с радиационно-индуцированным механическим стрессом, изменяющим потенциал и энергию активации F_2 и F_3^+ центров.

Наращение люминесценции F_2 и F_3^+ центров начинается с флюенса 3×10^{10} ион/см² для ионов 12 МэВ ^{12}C , достигает максимума при 6×10^{12} ион/см² для F_2 центров и максимум для F_3^+ центров сдвинут в сторону меньших флюенсов. При малых флюенсах доминируют F_3^+ центры, но начиная с флюенса 3×10^{12} ион/см², доминируют F_2 центры.

Если на этапе малых флюенсов доминируют процессы, связанные с захватом анионных вакансий, являющихся компонентами заряженных Френкелевских пар, то с увеличением флюенса свой вклад вносит перекрывание треков, приводящее к созданию F_2 центров по реакции: $F + F \rightarrow F_2$. Начиная с флюенсов $\Phi > 6 \times 10^{11}$ ион/см², когда треки начинают перекрываться, наблюдается детектируемое упрочнение и появление дислокаций (рисунок 3). Люминесценция F_2 и F_3^+ центров чувствительна к нарушениям окружающей структуры, причем F_3^+ центры, будучи заряженными, более чувствительны, что и объясняет сдвиг максимума интенсивности в сторону меньших флюенсов. Свой вклад вносит и общее уменьшение комплексных F_n центров.

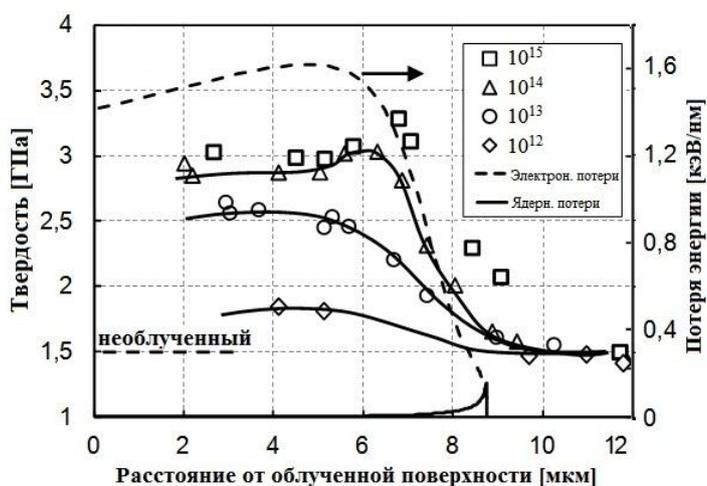


Рисунок 3 Нанотвердость на профиле поверхности в зависимости от глубины для LiF облученного ионами 12 МэВ ^{12}C при различных флюенсах

Тесты наноиндентирования на фронтальной поверхности, ориентированной нормально к ионному пучку, показывают значительный эффект упрочнения в кристаллах LiF при облучении ионами углерода 12 МэВ. Эффект упрочнения фронтальной поверхности присутствует с флюенса выше 6×10^{11} ион/см², увеличиваясь с флюенсом и достигает насыщения при флюенсах выше 6×10^{13} ион/см². Для того чтобы характеризовать повреждения вдоль ионного пути, были сделаны измерения нанотвердости на профиле поверхности. Результаты, представленные на рисунке 3 показывают эволюцию твердости на поперечном сколе образцов, облученных ионами 12 МэВ ^{12}C до различных флюенсов. Для сравнения, представлены рассчитанные профили по глубине для электронных потерь энергии (пунктирная линия) и для ядерных потерь (сплошная линия). При флюенсах 5×10^{10} и 10^{11} ион/см² упрочнение не детектировалось. При флюенсах 3×10^{11} и 6×10^{11} ион/см² упрочнение на поверхности профиля появлялось только в области Брэгговского максимума. При больших флюенсах, эффект упрочнения увеличивается, и его вариации вдоль ионного пути следуют изменениям электронных

потерь энергии иона, рассчитанных с помощью кода SRIM. Эта тенденция ясно видна на рисунке 3. В общем, результаты наноиндентирования характеризуют эволюцию повреждений на фронтальной и профильной поверхностях. Результаты показывают значительное упрочнение в конце ионного пробега, несмотря на тот факт, что величина рассчитанных электронных потерь уменьшается до нижайших значений. При высоких значениях флюенсов область максимального упрочнения расширяется до конца ионного пробега, где ядерные потери энергии смещаются к максимуму, рисунок 3. Мы можем заключить, что облучение легкими ионами ^{12}C способно создавать сильное повреждение и упрочнение посредством механизма упругих столкновений. Эффект проявляется в узкой зоне близкой к концу пробега иона.

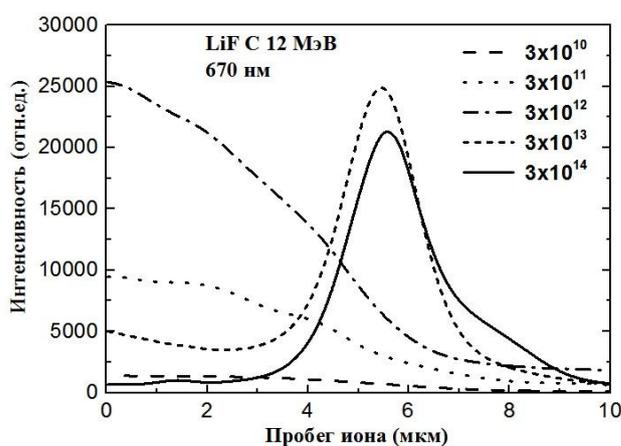


Рисунок 4 Люминесценция F_2 центров (670 нм) вдоль ионного пути в зависимости от глубины и флюенса для LiF облученного ионами 12 МэВ

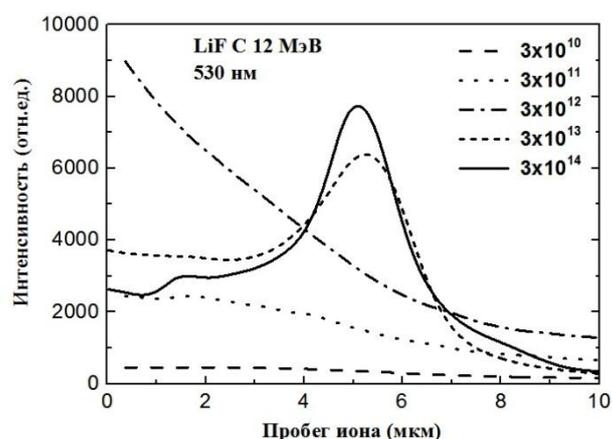


Рисунок 5 Люминесценция F_3^+ центров (530 нм) вдоль ионного пути в зависимости от глубины и флюенса для LiF облученного ионами 12 МэВ

Интенсивность люминесценции F_2 и F_3^+ центров вдоль ионного пути растет у поверхности с флюенса 3×10^{10} ион/см² до 3×10^{12} ион/см², при этом наблюдается уменьшение интенсивности по мере продвижения ионов вглубь, то есть эти центры создаются вследствие механизма электронных потерь энергии. Тушение люминесценции начинается с 3×10^{13} ион/см², при этом обнаружен всплеск люминесценции обоих центров на глубине 6 нм, что соответствует резкому уменьшению электронных потерь энергии и к увеличению потерь связанных с упругими столкновениями, создаются сильные повреждения, создающие большое количество анионных вакансий.

[1] K.Schwartz Nucl. Instr. Meth. B 107(1996) 128

[2] J.Nahum Physical Review 158 (1967) 814

[3] Ю.М. Александров Ч. Б. Л., В.Н. Махов, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко.ФТТ 24. (1982) 1696.

[4] V.A. Skuratov , V.A.Altynov, A.Y. Didyk, Abu Alazm S. M. Radiation Measurements. 25, (1995) 167.

[5] V.A.Skuratov, K.J. Gun, J. Stano., D.L. Zagorski Nucl. Instr. Meth.B 245 (2006),194

[6] Baldacchini G., Bonfigli F., Menchini F., Montereali R. M. Nucl. Instr. Meth. B 191 (2002) 21

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОДОЗНОГО ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА**
**EFFECT OF HIGH-FLUENCE ION IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND
ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND**

В.А. Аникин¹, А.М. Борисов¹, В.А. Казаков^{1,2}, А.В. Кудрин³, Е.С. Машкова⁴,
А.И. Морковкин⁴, М.А. Овчинников^{1,4}, Е.А. Питиримова³
V.A. Anikin¹, A.M. Borisov¹, V.A. Kazakov^{1,2}, A.V. Kudrin³, E.S. Mashkova⁴,
A.I. Morkovkin⁴, M.A. Ovchinnikov^{1,4}, E.A. Pitirimova³

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
125993, Москва, Россия, e-mail: anatoly_borisov@mail.

²ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», 125438, Москва, Россия

³Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, Россия

⁴Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

RHEED patterns, Raman spectra and conductivity temperature dependences of CVD polycrystalline diamond after high-fluence 30 keV Ar⁺ ion irradiation at normal incidence have been studied.

Структура и проводимость алмазных материалов может сильно зависеть от температуры ионно-лучевой и термической обработки [1,2]. Выбирая режимы ионного облучения и термической обработки можно получить, например, алмаз n-типа проводимости [3]. В данной работе анализируются картины дифракции быстрых отраженных электронов, температурные зависимости слоевого электросопротивления R_s и спектры комбинационного рассеяния (КР) света поликристаллического алмаза после высокодозного ($\geq 10^{18}$ ион/см²) облучения ионами Ar⁺ с энергией 30 кэВ при различных температурах ионно-лучевой и термической обработки из интервала от 20 до 400°C.

Образцы поликристаллического алмаза, выращенного CVD-методом, облучали при нормальном падении ионов Ar⁺ с энергиями 10 - 30 кэВ на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [4] по методике [2]. Плотность ионного тока составляла 0.2-0.4 мА/см², флуенсы облучения $\geq 10^{18}$ ион/см². Температуру мишени варьировали от комнатной до 400°C. Мониторинг ионного облучения проводили путем регистрации тока ионов и электронов для определения флуенса облучения. Исследования модифицированного слоя производили при помощи дифракции быстрых электронов на отражение, на установке Nanometrics HL5500, позволяющей измерять R_s от температуры жидкого азота до комнатной, и на микрорамановском спектрометре Horiba Yvon T64000 при комнатной температуре с лазерным излучением с длиной волны 514,5 нм.

Выбор условий для исследования модифицированного слоя проводили по результатам экспериментов ионно-лучевой и термической обработки алмаза [4], а именно, для значений R_s в интервалах экспоненциального падения в интервале температур от комнатной (RT) до 120°C (см. рис. 1а), выхода на плато (220°C), а также для значения слоевого сопротивления алмаза облученного при RT и отожженного при 320°C.

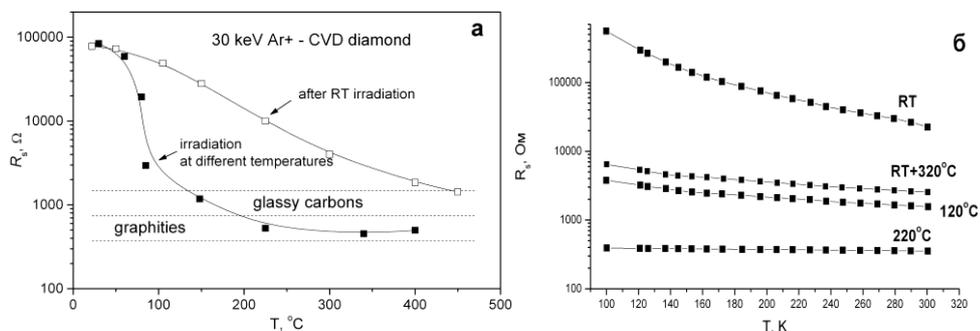


Рис.1. Зависимость слоевого сопротивления от температуры облучения (а) и зависимость слоевого сопротивления модифицированного слоя от температуры измерения (б)

Температурные зависимости электросопротивления $R_s(T)$ измерены в интервале температур от 100 до 300К. Из рисунка 1б видно, что при температуре облучения 220°C, когда достигается проводимость графитов, изменение $R_s(T)$ является слабым. Для остальных случаев с уменьшением температуры измерения наблюдается возрастание слоевого сопротивления. Данные тенденции указывают на то, что с ростом температуры облучения в интервале от RT до 220°C происходит изменение характера проводимости ионно-модифицированного слоя. При этом, как показывает анализ дифракционных картин, происходит изменение структуры модифицированного слоя – от аморфной фазы (рис. 2а) к соответствующей графиту кристаллической (рис. 2б) структуре.

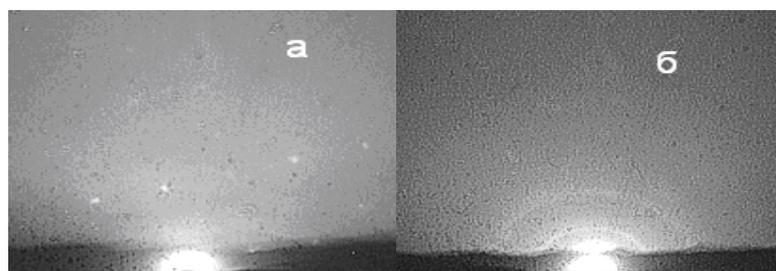


Рис.2. Картинки дифракции быстрых отраженных электронов после облучения алмаза при RT (а) и при 220°C (б)

Анализ КР-спектров модифицированного слоя позволяет проследить переход от аморфизированного состояния к поликристаллическому графиту. Известно, что разложение КР-спектров облученных образцов углеродных материалов, учитывающих радиационные нарушения структуры ближнего порядка при аморфизации, кроме G- и

D-пиков, требует введения пика аморфного углерода (A) при 1500 см^{-1} [5]. На рис.3 показана эволюция КР-спектров поликристаллического алмаза, модифицированного при выше указанных условиях облучения. Видно, что интенсивность аморфного пика уменьшается практически до нуля при температуре облучения выше 220°C .

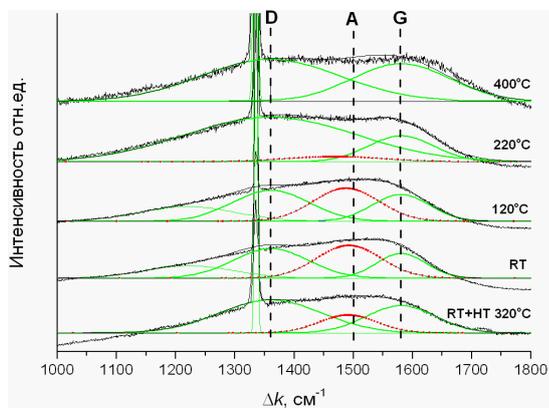


Рис.3. КР-спектры модифицированного слоя поликристаллического алмаза

Зависимости слоевых сопротивлений от температуры измерения (рис.1б) были переведены в удельные сопротивления ρ и перестроены в шкалы линеаризации [6], соответствующие температурной активации примесной проводимости, рис. 4а, и прыжковой проводимости, рис. 4б.

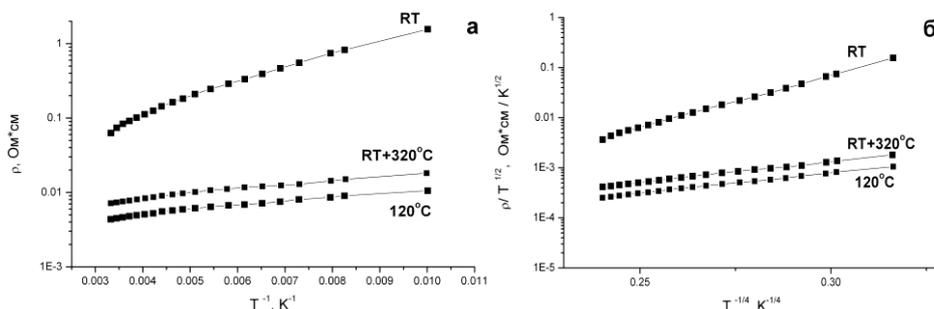


Рис.4. Температурные зависимости удельного сопротивления в шкалах линеаризации: ρ от T^{-1} (а) и $\rho/T^{1/2}$ от $T^{-1/4}$ (б)

Линейность кривых на рис. 4б свидетельствует о механизме прыжковой проводимости ионно-индуцированного поверхностного слоя алмаза при температурах облучения, когда электросопротивление модифицированного слоя существенно превышает электросопротивление графитоподобных материалов.

1. P. Philipp, L. Bischoff, U. Treske, B. Schmidt, J. Fiedler, R. Hubner, F. Klein, A. Koitzsch, T. Muhl, Carbon. 80 (2014) 677.
2. V.A.Anikin, A.M.Borisov, V.A.Kazakov, E.S.Mashkova, Yu.N.Palyanov, V.P.Popov, E.A.Shmytkova, S.K.Sigalaev, Journal of Physics: Conference Series. 747. (2016) 012025.
3. R.Kalish // Semiconductors and Semimetals, 76 (2003) 145.
4. A.M.Borisov, V.A.Kazakov, E.S.Mashkova, M.A.Ovchinnikov, A.A.Shemukhin, S.K.Sigalaev, 27-th Int. Conf. on Atomic Collision in Solids ICACS-27. Lanzhou, China, 24-29 July 2016. Program and Book of Abstracts. P.133.
5. K.Niwase, International Journal of Spectroscopy. 2012 (2012) 197609.
6. М. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М.: Мир, 1982.

**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ В
КОМПОЗИЦИОННУЮ СТРУКТУРУ С ВОЛЬФРАМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ**
**SEQUENTIAL IMPLANTATIONS OF DEUTERIUM AND HELIUM IONS INTO
THE COMPOSITE STRUCTURE WITH TUNGSTEN COATING**

В.В. Бобков, Л.П. Тищенко, Р.И. Старовойтов, Ю.И. Ковтуненко, Ю.Е. Логачев,
Л.А. Гамаюнова, А.Б. Цапенко
V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunencko, Yu.E. Logachev, and
L.A. Gamayunova, A.B. Tsapenko

*НИИЛ ИП, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
пр-кт Курчатова 31, Харьков, Украина, 61108,
e-mail: ybobkov@mail.ru*

The amount of accumulated deuterium and helium in the tungsten-coated composite structure and the shape of thermal desorption spectra were shown to be depended on the way of irradiation by the D^+ and He^+ ions: individually or sequentially.

Настоящая работа является продолжением исследований [1–4] процессов, сопровождающих имплантацию ионов дейтерия и гелия в композиционные структуры с конденсированным вольфрамовым покрытием. Для вольфрамовых покрытий изучено влияние предварительной имплантации ионов He^+ или D^+ на накопление соответственно дейтерия или гелия и их термодесорбцию в вакуум из образцов при последовательном облучении ионами He^+ , D^+ в разной очередности. Исследуемые покрытия получали методом магнетронного распыления W мишени в атмосфере Ar при давлении 1,0 Па и осаждения на подложку из нержавеющей стали с промежуточным слоем Ti толщиной < 10 нм при температуре $T = 600$ К (н.ст. + W). Толщина вольфрамовых покрытий составляла ~ 1,0 мкм. Они имели поликристаллическую структуру со средним размером зерен ~ 60 нм. Образцы, находящиеся при комнатной температуре, облучали последовательно ионами He^+ (20 кэВ) до доз $\Phi_{He^+} \leq 4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и ионами D^+ (10 кэВ) до доз $\Phi_{D^+} \leq 4,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в комбинациях: $(He^+ - D^+)$ или $(D^+ - He^+)$. Для сопоставления аналогичные образцы облучали индивидуально ионами He^+ или D^+ в идентичных условиях. Согласно расчетам по программе SRIM 2008, в вольфрамовом покрытии средний проективный и полный пробеги ионов D^+ и He^+ сопоставимы и значительно меньше толщины покрытия. Профили радиационных повреждений, образованных ионами D^+ и He^+ в решетке W, также сопоставимы и расположены в зоне имплантации ионов. Использовали методы термодесорбционной спектрометрии (TDS) и электронной микроскопии.

Как видно из рис. 1 и рис. 2, термодесорбция дейтерия и гелия из вольфрамового покрытия композиционных структур протекает в разных диапазонах температур ΔT : ($\Delta T \approx (350 - 1000)$ К для D_2 и $\Delta T \approx (900 - 1800)$ К для He). Спектры их термодесорбции

имеют по одному основному пику со $\sim 100\%$ освобождением и максимумом при $T_m \approx 640$ К в случае D_2 и с $\sim 90\%$ освобождением и максимумом при $T_m \approx 1500$ К в случае He.

Из сравнения рис. 1, рис. 2 с рис. 3 и таблицей 1 видно, что спектры термодесорбции дейтерия и гелия, имплантированных последовательно в разной очередности, представляют собой суперпозицию спектров термодесорбции D_2 и He, ионы которых имплантированы с теми же дозами по отдельности. Температурные интервалы ΔT выделения дейтерия и гелия и максимумы T_m пиков их термодесорбции остаются неизменными.

Рис. 4 показывает влияние предварительной имплантации одного вида газа на накопление и удержание другого при последовательном облучении вольфрамовых покрытий ионами в комбинациях: $(He^+ - D^+)$ или $(D^+ - He^+)$. Зависимости $C_D = f(\Phi_{He^+})$ (кривая 1) и $\eta_D = f(\Phi_{He^+})$ (кривая 2) показывают, что предварительная имплантация гелия до различных доз не изменяет значения C_D и η_D для дейтерия. Зависимости $C_{He} = f(\Phi_{D^+})$ (кривая 1') и $\eta_{He} = f(\Phi_{D^+})$ (кривая 2') показывают, что предварительная имплантация дейтерия до различных доз также не изменяет значений C_{He} и η_{He} для гелия.

Проведенные в работах [2, 3] ПЭМ исследования вольфрамовых покрытий, облученных при комнатной температуре ионами He^+ до доз ($\Phi_{He^+} \leq 4.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и D^+ до доз ($\Phi_{D^+} \leq 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) по отдельности, показали, что в зернах кристаллической структуры W не обнаружено образования гелиевых и дейтериевых пузырьков. Пузырьки гелия были видны при $\Phi_{He^+} \geq 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, они имели средний диаметр и плотность, равные соответственно 2.5 нм и $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ при $\Phi_{He^+} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено образование междоузельных дислокационных петель и дислокационных сеток со средним диаметром больше 5 нм и плотностью, превышающей $3.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Авторы данной работы допускают, что природа образовавшихся радиационных нарушений в W покрытии одинакова во всех схемах облучения ионами D^+ и He^+ , а механизмы их отжига – совпадают. Согласно [1–4], предположены радиационные дефекты вакансионного типа, скопления междоузельных атомов вольфрама, дислокационные петли внедрения и газ-вакансионные комплексы: $He_m V_n$ и $D_m V_n$.

ВЫВОДЫ При имплантациях ионов D^+ и He^+ в вольфрамовые покрытия установлены закономерности: дейтерий по сравнению с гелием накапливается в вольфрамовом покрытии в меньшей концентрации, коэффициент захвата его приблизительно на порядок ниже; при последовательных имплантациях указанных ионов температурный интервал выделения дейтерия или гелия и температура максимумов пиков в спектрах их

термодесорбции имеют те же значения, что и при одиночных имплантациях; накопление дейтерия или (гелия) не зависит от предварительной имплантации ионов He^+ или (D^+). Предполагается образование в объеме вольфрамовых покрытий следующих типов радиационных нарушений: дефекты вакансионного типа, дислокационные петли внедрения, газ – вакансионные комплексы.

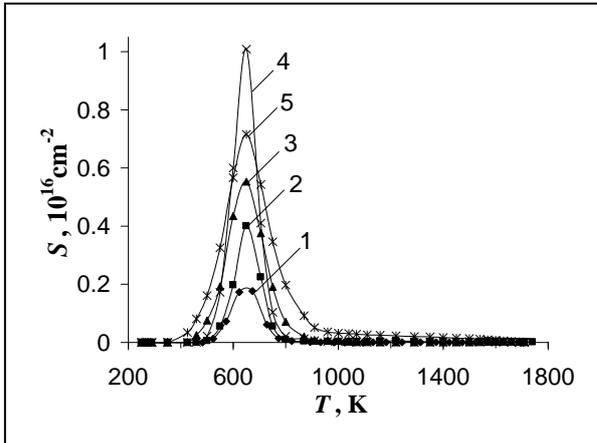


Fig. 1. Spectra of deuterium thermodesorption from the tungsten coatings of the composite structure (SSst.+ W(μm)) that irradiated by D^+ ions (10 keV, $\Phi_{\text{D}^+}, 10^{17} \text{ cm}^{-2}$: 1 - 1.0, 2 - 2.0, 3 - 3.0, 4 - 4.0, 5 - 5.0); $\alpha = 0.8 \text{ K s}^{-1}$.

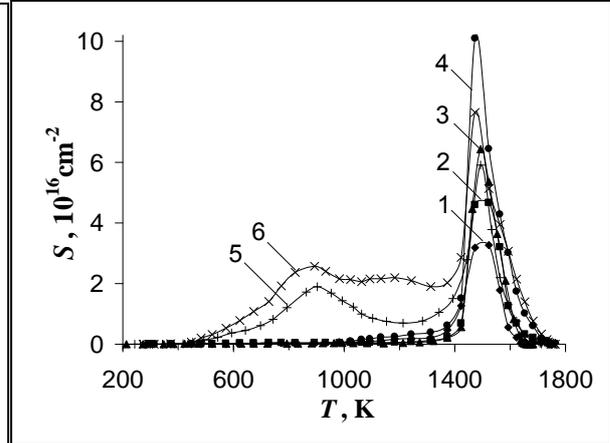


Fig. 2. Spectra of helium thermodesorption from the tungsten coatings of the composite structure (SSst.+ W(μm)) that irradiated by He^+ ions (20 keV, $\Phi_{\text{He}^+}, 10^{17} \text{ cm}^{-2}$: 1 - 1.0, 2 - 2.0, 3 - 3.1, 4 - 4.0, 5 - 4.7, 6 - 8.3); $\alpha = 0.8 \text{ K s}^{-1}$.

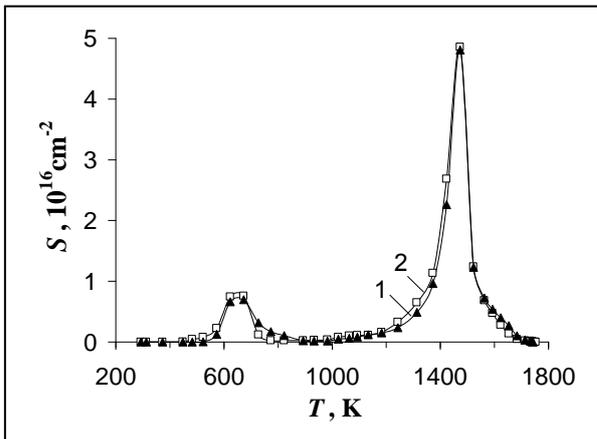


Fig. 3. Spectra of deuterium and helium thermodesorption from the tungsten coating of the composite structure (SSst.+ W(μm)) that were sequentially irradiated by: ($\text{He}^+ - \text{D}^+$) - curve 1, ($\text{D}^+ - \text{He}^+$) - curve 2; D^+ (10 keV, $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$); He^+ (20 keV, $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$); $\alpha = 0.8 \text{ K s}^{-1}$.

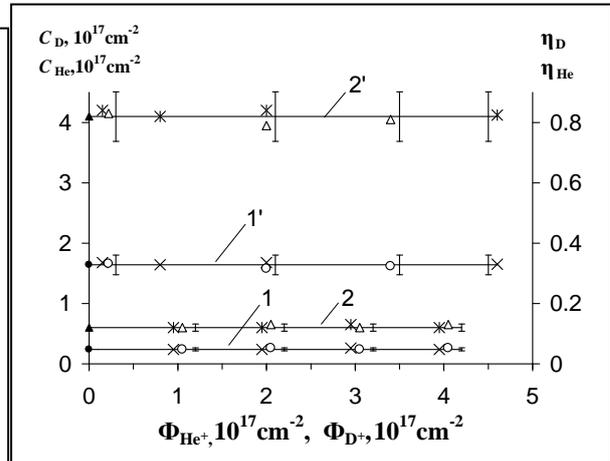


Fig. 4. Dependences of $C_{\text{D}} = f(\Phi_{\text{He}^+})$ (curve 1) and $C_{\text{He}} = f(\Phi_{\text{D}^+})$ (curve 1'), $\eta_{\text{D}} = f(\Phi_{\text{He}^+})$ (curve 2) and $\eta_{\text{He}} = f(\Phi_{\text{D}^+})$ (curve 2') for deuterium and helium in the tungsten coating of the composite structure (SSst.+ W(μm)) irradiated in the different ways: single D^+ or He^+ ions - \bullet , \blacktriangle ; ($\text{He}^+ - \text{D}^+$) sequentially - \circ , Δ ; ($\text{D}^+ - \text{He}^+$) sequentially - \times , \times . The curves 1, 2 for $\Phi_{\text{D}^+} = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and the curves 1', 2' - for $\Phi_{\text{He}^+} = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Таблица 1

Параметры захвата и термодесорбции дейтерия и гелия из W покрытия композиционной системы

Parameters of deuterium and helium trapping and their thermodesorption from tungsten-coated of composite system

Compo- site structure	Irradiation scheme	$\Phi, 10^{17} \text{cm}^{-2}$		$C, 10^{17} \text{cm}^{-2}$		$\eta, \pm 10\%$		$\Delta T, \text{K}$	T_m, K		
		D^+	He^+	D	He	D	He				
SSt.+W	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	2.0	1.03	0.24	0.85	0.12	0.83	380 – 1750	640	1480	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	2.0	2.0	0.24	1.68	0.12	0.84	370 – 1750	640	1480	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	2.0	3.03	0.26	2.35	0.13	0.78	370 – 1750	640	1520	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	2.0	4.0	0.24	3.12	0.12	0.78	370 – 1750	640	1520	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	2.0	1.03	0.24	0.84	0.12	0.82	380 – 1750	640	1480	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	2.0	2.0	0.26	1.58	0.13	0.79	370 – 1750	640	1480	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	2.0	3.0	0.24	2.43	0.12	0.81	370 – 1750	640	1520	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	2.0	4.0	0.26	3.05	0.13	0.76	370 – 1750	640	1520	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	0.15	2.0	0.019	1.68	0.125	0.84	380 – 1700	645	1500	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	0.8	2.0	0.1	1.64	0.125	0.82	380 – 1700	640	1520	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	2.0	2.0	0.24	1.68	0.12	0.84	370 – 1750	640	1480	
	$\text{D}^+ - \text{He}^+$	4.6	2.0	0.59	1.65	0.128	0.825	380 – 1760	640	1520	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	0.20	2.0	0.026	1.66	0.13	0.83	380 – 1700	645	1500	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	2.0	2.0	0.26	1.58	0.13	0.79	370 – 1750	640	1480	
	$\text{He}^+ - \text{D}^+$	3.4	2.0	0.424	1.62	0.125	0.81	380 – 1750	640	1520	
	He^+			1.0		0.80	0.80	900 – 1750		1500	
	He^+			2.0		1.64	0.82	900 – 1750		1500	
	He^+			3.06		2.55	0.83	900 – 1750		1500	
	He^+			4.0		3.16	0.79	900 – 1750		1490	
	He^+			4.7		3.59	0.76	480 – 1750		1490, 900	
	He^+			8.3		6.22	0.75	450 – 1750		1480, 900	
	D^+		0.2		0.026		0.13		380 – 960	640	
	D^+		1.0		0.12		0.12		380 – 960	640	
	D^+		2.0		0.25		0.125		380 – 960	640	
	D^+		2.5		0.32		0.128		380 – 960	640	
	D^+		3.0		0.394		0.131		380 – 960	640	
	D^+		4.0		0.476		0.119		380 – 960	640	
	D^+		5.0		0.50		0.10		350 – 1400	640	

1. Л.П. Тищенко, Т.И. Перегон, Ю.И. Ковтуненко, В.В. Бобков, А.В. Онищенко, Р.И. Старовойтов, Изв. РАН. Сер. физ. 70 (2006) 1197.
2. V.V. Bobkov, A.V. Onishchenko, O.V. Sobol, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, Yu.E. Logachev, and L.P. Tishchenko, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 4 (2010) 852.
3. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, A.V. Onishchenko, E.N. Zubarev, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, Yu.E. Logachev, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 5 (2011) 806.
4. V.V. Bobkov, R.I. Starovoitov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenکو, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 8 (2014) 853.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА (ГАП) С ПОВЕРХНОСТЬЮ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ – ВАЖНЕЙШИЙ АСПЕКТ ПОВЕРХНОСТНОЙ
ИНЖЕНЕРИИ**

**THE INTERACTION OF HYDROXYAPATITE (HAP) WITH DIFFERENT NATURE
OF SURFACE AREA AS AN IMPORTANT ASPECT OF SURFACE ENGINEERING**

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Г. Широкова, Н.А. Сабирзянов
E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, A.G. Shirokova, N.A. Sabirzyanov

*Лаборатория химии гетерогенных процессов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
ул. Первомайская, д. 91, г. Екатеринбург, Россия, chemi4@rambler.ru*

Works on the creation of composite materials with HAP-coating were carried out. The effect of various factors (matrix material, coating process, heat treatment) on the features of surface layer formation and its strength characteristics has been studied.

Гидроксиапатит (ГАП) является одним из лучших материалов, применяемых в качестве биоактивных покрытий. Использование биосовместимой металлической основы (нержавеющая сталь, титан, сплавы кобальта или титана) позволяет компенсировать недостаточную прочность чистого ГАП и получить композиционный материал с требуемыми характеристиками [1].

В настоящее время перспективным направлением является использование высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), структура которых представляет систему открытых, взаимосвязанных пор, обеспечивающую постоянный контакт биологических жидкостей с активным веществом.

Наряду с пористыми металлами матрицей может служить и полимер, образующий с ГАП органоминеральный композит (ОМК) [2]. Свойства полимерной матрицы (ПМ) будут определять функциональные характеристики ОКМ. Использование биосовместимой ПМ позволит получать не только композиты с высокими связующими и прочностными характеристиками [2], но и биосорбенты, поскольку ГАП обладает высокой адсорбционной способностью к ионам тяжелых металлов и может успешно применяться для очистки крови и восстановления функциональности печени и почек [3]. ОКМ-сорбенты на основе ГАП также могут быть использованы для очистки сточных вод, утилизации промышленных отходов, восстановления загрязненных почв [4].

В ИХТТ УрО РАН проведен цикл работ по созданию композиционных материалов, где ГАП [5] выступает в роли функционального покрытия. Изучено влияние различных факторов (материал матрицы, способ нанесения покрытия, термическая обработка) на особенности формирования поверхностного слоя и его прочностные характеристики.

При выборе метода нанесения ГАП авторы руководствовались исключением возможности снижения его биоактивности, связанной с увеличением размера зерен и частичным разложением при термообработке выше 800°C, характерным для ГАП, полученным осаждением из растворов.

Было исследовано нанесение ГАП-покрытия на образцы пористых никелида титана (NiTi), титана и ПМ в щадящих условиях методами вакуумного импрегнирования (способ 1), этим же способом, но дополненным центрифугированием (способ 2) и ультразвуковой обработкой в ультразвуковой ванне (способ 3). Результаты исследований по дозированному заполнению ГАП порового пространства матриц исследуемых образцов приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1

Результаты обработки NiTi суспензией ГАП различными способами

№ опыта	$m_{\text{исходная}}, \text{Г}$	$m_{\text{конечная}}, \text{Г}$	$\Delta m, \text{г}$	$\Delta m, \%$	$\Sigma \Delta m, \text{г}$	$\Sigma \Delta m, \%$
способ 1–вакуумная пропитка, сушка на воздухе, н.у						
1	0.72550	0.78100	0.05550	7.65	0.05550	7.65
2	0.78100	0.86030	0.07930	10.15	0.13480	18.58
3	0.86030	0.91955	0.05925	6.89	0.19405	26.75
способ 2–вакуумная пропитка, центрифугирование (1 мин, 3500 об./мин), сушка (100°C, 1 час)						
1	0.57850	0.63800	0.05950	10.29	0.05950	10.29
2	0.63800	0.67400	0.03600	5.64	0.09550	16.51
3	0.67400	0.7100	0.03600	5.34	0.13150	22.73
способ 3–ультразвуковая обработка, сушка на воздухе, н.у.						
1	0.89600	1.00735	0.11135	12.43	0.11135	12.43
2	1.00735	1.07300	0.06565	6.52	0.17700	19.75
3	1.07300	1.09500	0.02200	2.05	0.19900	22.21

Анализ полученных данных позволяет признать наиболее эффективным в случае NiTi (табл. 1) способ 1, который дает прирост массы образца 26.75% на 3-ей стадии обработки. Дополнительное центрифугирование и термическая обработка в способе 2 не увеличивают этот показатель. Применение ультразвука для нанесения ГАП на матрицу из NiTi приводит к быстрому росту его массы на 1-ой стадии обработки. Предпочтение в выборе способа вакуумного импрегнирования можно отнести и к покрытию ГАП образцов пористого Ti. Здесь также максимальный прирост массы на 3-

ей стадии обработки – 11.41% (табл. 2). Наилучшие сорбционные свойства при всех способах обработки проявили образцы титана с пористостью 45%.

Таблица 2

Результаты обработки пористого Ti суспензией ГАП различными способами

Пористость, %	№ опыта	m _{исх.} , г	m _{конечн.} , г	Δm, г	Δm, %	ΣΔm, г	ΣΔm, %
способ 1–вакуумная пропитка, сушка на воздухе, н.у							
28	1	0.89100	0.89800	0.00700	0.79	0.00700	0.79
	2	0.89800	0.90300	0.00500	0.56	0.01200	1.35
	3	0.90300	0.91000	0.00700	0.78	0.01900	2.13
40	1	0.83000	0.85700	0.02700	3.25	0.02700	3.25
	2	0.85700	0.86800	0.01100	1.28	0.03800	4.58
	3	0.86800	0.88000	0.01200	1.38	0.05000	6.02
45	1	0.37700	0.40400	0.02700	7.16	0.02700	7.16
	2	0.40400	0.41500	0.01100	2.72	0.03800	10.07
	3	0.41500	0.42000	0.00500	1.20	0.04300	11.41
способ 2–вакуумная пропитка, центрифугирование (1 мин, 3500 об./мин), сушка на воздухе, н.у							
28	1	1.05400	1.06600	0.01200	1.14	0.01200	1.14
	2	1.06600	1.07300	0.00700	0.66	0.01900	1.80
	3	1.07300	1.07600	0.00300	0.28	0.02200	2.09
40	1	0.76600	0.78900	0.02300	3.00	0.02300	3.00
	2	0.78900	0.79400	0.00500	0.63	0.02800	3.66
	3	0.79400	0.81100	0.01700	2.14	0.04500	5.87
45	1	0.51000	0.54000	0.03000	5.88	0.03000	5.88
	2	0.54000	0.54800	0.00800	1.48	0.03800	7.45
	3	0.54800	0.55700	0.00900	1.64	0.04700	9.22
способ 3–ультразвуковая обработка, сушка на воздухе, н.у.							
28	1	1.31285	1.31900	0.00615	0.47	0.00615	0.47
	2	1.31900	1.32700	0.00800	0.61	0.01415	1.08
	3	1.32700	1.33400	0.00700	0.52	0.02115	1.61
40	1	0.79755	0.81700	0.01945	2.43	0.01945	2.43
	2	0.81700	0.82400	0.00700	0.86	0.02645	3.32
	3	0.82400	0.83400	0.01000	1.21	0.03645	4.57
45	1	0.71600	0.73400	0.01800	2.51	0.01800	2.51
	2	0.73400	0.75300	0.01900	2.59	0.03700	5.17
	3	0.75300	0.77200	0.01900	2.52	0.05600	7.82

На примере пористого титана (45%) были исследованы особенности формирования поверхностного слоя при сочетании метода вакуумного импрегнирования и термического отжига, который, как правило, используют для улучшения функциональных и эксплуатационных характеристик композиционных материалов. Установлено, что термическая обработка в процессе нанесения покрытия оказывает негативное влияние на сорбционную способность пористого титанового каркаса, препятствует образованию развитой пористой поверхности, необходимой для успешного вживления имплантата, и более чем в 2 раза снижает адгезионную прочность покрытия.

Также экспериментально было установлено, что при нанесении ГАП на ПМ необходимо исключить любые механические нагрузки из-за её малой прочности. Метод вакуумного импрегнирования, приводящий к разрушению матрицы, был заменен на пропитку при комнатной температуре в течение 1 часа (табл. 3). Следует отметить, что в случае ПМ для получения относительно прочного композита достаточно однократной пропитки суспензией ГАП, дальнейшее увеличение слоя ГАП приводит к разрушению матрицы.

Таблица 3

Результаты обработки ПМ суспензией ГАП различными способами						
№ опыта	$m_{\text{исходная}}$, г	$m_{\text{конечная}}$, г	Δm , г	Δm , %	$\Sigma \Delta m$, г	$\Sigma \Delta m$, %
способ 1– пропитка ($T=25^{\circ}\text{C}$, 1 час), сушка на воздухе, н.у.						
1	0.12600	0.13325	0.00725	5.75	0.00725	5.75
2	0.13325	0.13000	-0.00325	-2.44	0.00400	3.17
3	0.13000	0.12560	-0.00440	-3.38	-0.00040	-0.32
способ 2– пропитка ($T=25^{\circ}\text{C}$, 1 час), центрифугирование (1 мин, 3500 об./мин), сушка на воздухе, н.у.						
1	0.09700	0.10200	0.00500	5.15	0.00500	5.15
2	0.10200	0.09850	-0.00350	-3.43	0.00150	1.55
3	0.09850	0.09860	0.00100	1.02	0.00160	1.65
способ 3–ультразвуковая обработка, сушка на воздухе, н.у.						
1	0.06555	0.07745	0.01190	18.15	0.01190	18.15
2	0.07745	0.07100	-0.00645	-8.32	0.00545	8.31
3	0.07100	0.06300	-0.00800	-11.27	-0.00255	-3.89

Таким образом, полученные в работе данные позволяют сделать вывод о перспективности метода вакуумного импрегнирования для создания имплантатов с биоактивным покрытием на пористой металлической матрице [6, 7]. Использование данного метода при нанесении ГАП на малопрочные каркасы ПМ ведут к частичному разрушению последних и могут быть рекомендованы только для ограниченного использования.

1. С.М.Баринов, В.С.Комлев, Биокерамика на основе фосфатов кальция, Москва: Наука, 2006.
2. Н.А.Захаров, М.Ю.Сенцов, Краткие сообщения / Сорбционные и хроматографические процессы. Т.11. Вып.2 (2011), 177.
3. E.I.Abdel-Gawad, S.A.Awwad, Journal of American Science. 7(1) (2011), 105.
4. S.H.Janga, Y.G.Jeonga, B.G.Mina, W.S.Lyoob, S.L.Leea, J. Hazardous Materials. 159 (2008), 294.
5. Н.А.Сабирзянов, Е.А.Богданова, Т.Г.Хонина. Патент РФ №2406693, 2010.
6. С.В.Борисов, Е.А.Богданова, И.Г.Григоров, А.Н.Ермаков, В.Л.Кожевников, С.В.Смирнов, О.П.Шепатковский, А.Г.Широкова. Патент РФ № 2541171, 2014.
7. А.Г.Широкова, Е.А.Богданова, В.М.Скачков, С.В.Борисов, Н.А.Сабирзянов. Патент РФ №2599039, 2016.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ZnO В ТРЕКОВЫХ ТЕМПЛАЙТАХ SiO₂/Si

FORMATION OF ZnO NANOCRYSTALS IN SiO₂/Si TRACK TEMPLATES

А.К. Даулетбекова¹, А.Т. Акилбеков¹, А.Л. Козловский², А..Е. Альжанова¹, М. Мурзагалиев¹,
Ф.Ф. Комаров³, Л.А. Власукова³, М.В. Здоровец^{2,4}

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010008,
Астана, Казахстан, alma_dauletbek@mail.ru

²Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, 050032, Алматы, Казахстан

³Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск,
Республика Беларусь

⁴Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

Abstract The work presents the results of a creation of nanoporous SiO₂ on Si substrate (SiO₂/Si) with deposited Zn in nanochannels. Nanoporous SiO₂/Si was obtained by irradiation with swift heavy ¹³²Xe ions at accelerator DC-60 (Astana, Kazakhstan). As a result of chemical and electrochemical deposition new nanocomposite material was created. The study of the luminescence and XRD tests allows us to suggestion of zinc oxide nanocrystals formation in nanopores of SiO₂/Si, templates.

1 Введение

В настоящее время проявляется большой интерес к структурам, в которых имеются наноразмерные неоднородности, созданные на основе нанопористого аморфного диоксида кремния на кремнии с последующим заполнением наноканалов металлами, полупроводниками. Для создания нанопор в слое аморфного диоксида кремния, используется облучение быстрыми тяжелыми ионами, в результате которого происходит образование латентных треков. Травление треков до кремниевой подложки приводит к созданию наноканалов, которые впоследствии заполняются различными материалами.

Целью данной работы, было получение нанопористого SiO₂/Si, с нанокристаллами оксида цинка методом трекового темплейтного синтеза (химическое и электрохимическое осаждение).

2 Эксперимент

Использовались структуры SiO₂/Si, изготовленные термическим оксидированием кремниевой подложки КДБ 12 диаметром 100 мм с кристаллографической ориентацией (100) в атмосфере влажного кислорода при 900 °С. Толщина оксидного слоя по данным эллипсометрии составляла 600 нм. Образцы облучались нормально к поверхности ионами ¹³²Xe с энергией 133 и 200 МэВ до флюэнса (1 - 6)×10⁹ см⁻² на циклотроне DC-60 (Астана, Казахстан) Ионные треки в SiO₂/Si вытравливались в 4%-ном водном растворе фтористоводородной кислоты (HF) при комнатной температуре, условия травления,

хронография приведены в [1]. В полученные темплжиты осаждался цинк методами химического осаждения (ХО) и электрохимического осаждения (ЭХО).

3 Результаты и обсуждение

На рисунках 1 и 2 (СЭМ изображения, полученные с помощью JSM-7500F) представлено заполнение нанопор методами ХО и ЭХО, видно, что при ХО имеются участки с осажденной поверхностью, время осаждения длительное. Время ЭХО варьировалось от 1 до 7 минут. Изменяя время ЭХО осаждения можно изменять размеры осажденных кластеров. Таким образом, процесс ЭХО для структур Si/SiO₂/Zn является управляемым.

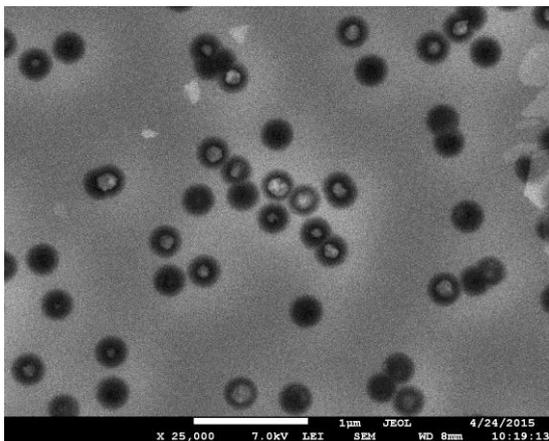


Рисунок 1 - СЭМ изображение поверхности SiO₂/Si, ХО Zn, ¹³²Xe (133 МэВ, флюенс Φ = 6×10⁹ ions/cm²), время ХО 7 дней.

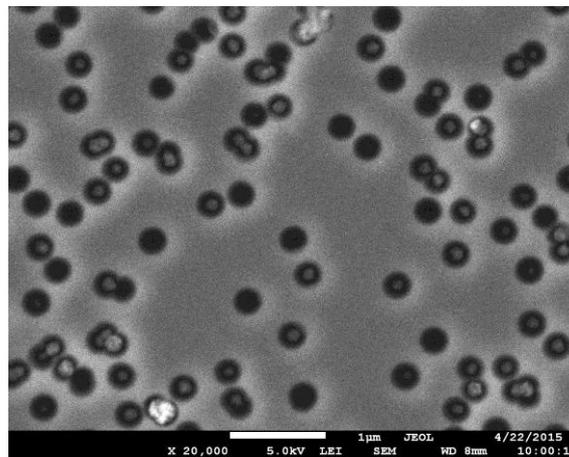


Рисунок 2 - СЭМ изображение поверхности SiO₂/Si, ЭХО Zn, ¹³²Xe (133 МэВ, флюенс Φ = 6×10⁹ ions/cm²), время ЭХО 1 минута.

Из рисунка 3 видно, что коническая форма нанопоры при ЭХО сохраняется [1], тоже наблюдается и для ХО,

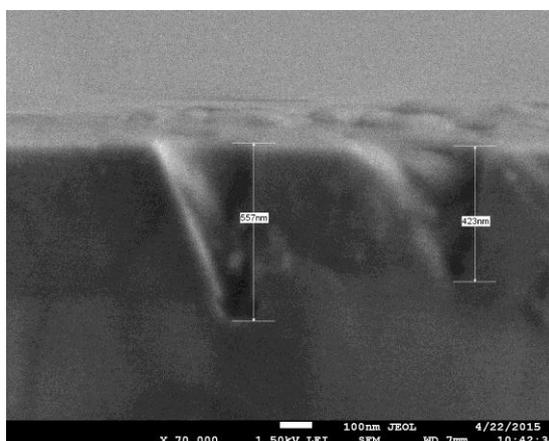


Рисунок 3 - СЭМ изображение поперечного сечения SiO₂/Si, ЭХО Zn, ¹³²Xe (200 МэВ, 2×10⁹ см⁻²)

Анализ разностного спектра фотолюминесценции (ФЛ) Рис. 4 и 5 при оптическом возбуждении ($\lambda=300$ нм), показал наличие целого ряда спектральных линий свечения в видимой и УФ области, поэтому спектр ФЛ был разложен в предположении Гауссовой формы кривых..

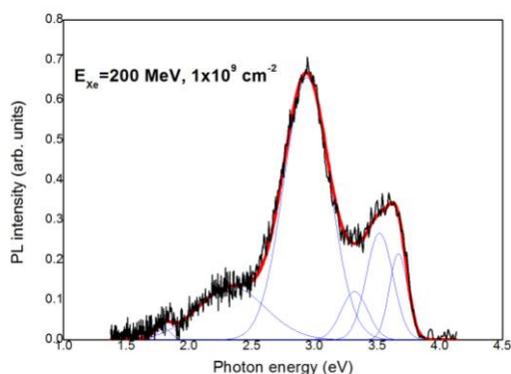


Рисунок 4 - Разложение разностного спектра ФЛ SiO₂/Si, ЭХО Zn (¹³²Xe, 200 MeV, 2×10⁹ см⁻²) до и после осаждения

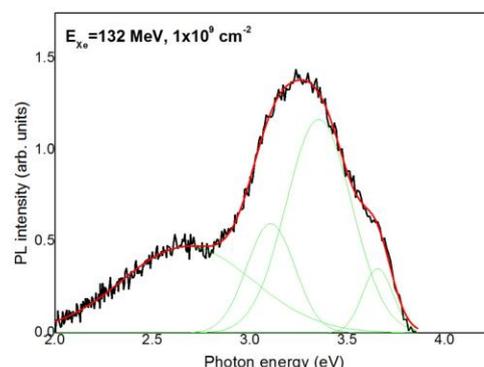


Рисунок 5 - Разложение разностного спектра ХО Zn (¹³²Xe, 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²) до и после осаждения

Сравнивая результаты исследований видимой ФЛ в пленках ZnO [2] синюю ФЛ можно связать с недостатком цинка (вакансия V_{Zn}), а зеленую с недостатком кислорода (вакансия V_O) в решетке. При этом максимум на 422 нм возникает при переходе электронов из зоны проводимости на глубокий уровень вакансии цинка. Энергетический уровень данного акцептора по отношению к валентной зоне можно определить как $3.37 - 2.94 = 0.43$ эВ, где 3.37эВ, ширина запрещенной зоны оксида цинка при комнатной температуре

Исследования зеленой люминесценции (500 нм) ZnO [3] показали, что в ее формировании участвуют как изолированные вакансии кислорода (коротковолновый край полосы), так и донорно-акцепторные пары (длинноволновый край, донором в которых является та же V_O.) При этом электрон переходит с энергетического уровня изолированной V_O в валентную зону. Энергетический уровень этого донора по отношению к зоне проводимости составляет : $3.37-2.34=1.03$ эВ.

По интенсивности синей и зеленой полос мы можем судить о концентрациях вакансий цинка и кислорода в ZnO. Анализ спектров ФЛ, показывает, что вакансии цинка являются преобладающими собственными дефектами в нанокластерах ЭХО и ХО.

ФЛ с максимумом при 352 нм, соответствует рекомбинационному свечению экситонов в ZnO 3.32-3.27 эВ [4] .

Аналогичная ФЛ наблюдается для ХО образцов, но экситонная полоса менее выраженная, более выражена полоса связанная с V_O, что свидетельствует о возможных

структурных различия нанокластеров, зависящее от метода осаждения. Следует отметить, что большая энергия связи экситона в оксиде цинка обеспечивает перспективу для создания на его основе источников света видимой и ультрафиолетовой областей спектра, а также сцинтилляторов для регистрации рентгеновского и радиоактивного излучений.

Рентгеноструктурный анализ структур $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Zn}$ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu MAxima_X XRD-7000 (Cu $K\alpha$, 60кВ, 50мА). Дифрактограммы записывались в угловом диапазоне $2\theta=20-85^\circ$ с шагом 0.03° при наборе спектров в течение 3 с в каждой точке. Все дифрактограммы исследуемых образцов имели малоинтенсивные пики, характерные для дифракции рентгеновских лучей на наноразмерных объектах. Уширение пиков свидетельствует о поликристаллической структуре. На исследуемых дифрактограммах наблюдается два наиболее интенсивных пика при $\theta=62,3^\circ$ и $69,5^\circ$. Анализ полученных дифрактограмм показал, что исследуемая структура представляет собой наноструктуры на основе оксида цинка ГП фазы с индексами Миллера (200) при $\theta=62,3^\circ$ и (201) $\theta=69,5^\circ$ (PDF#361451).

4 Заключение

Нанопористый SiO_2 был подучен облучением высокоэнергетическими ионами ^{132}Xe на циклотроне DC-60 (Астана, Казахстан) с последующим травлением в 4% водном растворе HF. Базирующиеся на Zn наночастицы прецепитировали в нанопористые $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Si}$ темплэйты с помощью химического и электрохимического осаждения.

Для заполнения пор темплэйта химическим осаждением требуется много времени (7 дней), Электрохимическое осаждение более удобное и воспроизводимое для преципитации Zn в $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Si}$ темплэйты, при этом формируются нанокристаллы оксида цинка.

- [1] . Al'zhanova, A. Dauletbekova, F. Komarov, L. Vlasukova, V. Yuvchenko, A. Akilbekov, M. Zdorovets, Nucl. Instr. and Meth. B 374 (2016) 121
- [2] .A.Studenikin, N.Golego and M.Cocivera, J. of Appl. Phys. 84 4 (1998) 228
- [3] [A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, E.E. Yakimov, Phys. and Tech. Semicond. 37 3 (2003) 275
- [4] H.Kumano, A.A.Ashrafi, A.Ueta, A.Avramescu and I.Suemune, J. Crystal Growth 214/215 (2003) 280

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО БЕТА-ОБЛУЧЕНИЯ НА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРЕМНИЯ
Si-I – Si-II – Si-XII/Si-III/ α -Si ПОД ИНДЕНТОРОМ**

**INFLUENCE OF LOW-INTENSIVE BETA-IRRADIATION ON
EFFECTIVENESS OF SILICON PHASE TRANSFORMATION
Si-I – Si-II – Si-XII/Si-III/ α -Si UNDER INDENTER**

А.А. Дмитриевский*, Н.Ю. Ефремова*, Д.Г. Гусева*,

А.О. Жигачев#, В.В. Коренков#

A.A. Dmitrievskiy*, N.Yu. Efremova*, D.G. Guseva*,

A.O. Zhigachev#, V.V. Korenkov#

** Кафедра теоретической и экспериментальной физики, Тамбовский
государственный университет им. Г.Р. Державина, 392000, Интернациональная, 33,
Тамбов, Россия, E-mail: aadmitr@yandex.ru*

*#НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы», Тамбовский государственный
университет им. Г.Р. Державина, 392000, Интернациональная, 33, Тамбов, Россия*

Quantitative assessment of volumes of the metastable phases (Si-II, Si-XII, Si-III and α -Si) formed under indenter was carried out. For calculation of volumes the experimental data obtained by methods of the Raman spectroscopy and in situ registration of silicon phase transformations Si-I \rightarrow Si-II under indenter was used. It was established that preliminary low-dose beta-irradiation of silicon causes more than 50% reduction of metastable phases volume which are formed under indenter.

Уже более полувека наиболее востребованным полупроводниковым материалом в микроэлектронике является кремний [1]. В ходе различных «подготовительных» процедур, а также в процессе эксплуатации устройств (изготавливаемых на основе Si) в локальных областях кремния могут развиваться давления, достаточные для протекания фазовых превращений (ФП) Si-I \rightarrow Si-II и, затем, Si-II \rightarrow Si-XII \rightarrow Si-III \rightarrow α -Si [2]. Это актуализирует количественные исследования процессов ФП кремния при сосредоточенных нагрузках. На эффективность ФП кремния при сосредоточенных нагрузках может оказывать влияние малодозовое низкоинтенсивное бета-облучение [3,4]. Это необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации прецизионных элементов микросистемной техники, поскольку такие явления могут вызвать снижение

точности или даже полную потерю функциональности изделий. В связи с этим, цель работы заключалась в количественной оценке влияния малодозового бета-облучения на объем метастабильных фаз кремния, формируемых при индентировании.

В работе анализировали данные рамановской спектроскопии и синхронно регистрируемых P - h -диаграмм и электрического сопротивления кремния. Индентирование при этом производили в узкий зазор между тонкими проводящими (золотыми) пленками, нанесенными на поверхность кремния (111). Более детально процедура подготовки образцов и методика измерений сопротивления кремния описаны в [5]. Для облучения образцов использовали $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ источник. Интенсивность потока бета-частиц имела значение $I = 1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, накапливаемый флюенс $F = 3,24 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

В [5] было предложено выражение устанавливающее связь между объемом металлизированной фазы $V_{\text{Si-II}}$, глубиной внедрения индентора h , сопротивлением образца R_h и геометрическими параметрами образца и индентора:

$$V_{\text{Si-II}} = \frac{2h^3(R_0 - R_h)S_{\text{Si-I}}\rho_{\text{Si-II}}(\text{tg}\alpha + \text{tg}\beta)(\cos\gamma \text{tg}\alpha)^2}{3(R_h - R_{\text{Au+Cu}})d\rho_{\text{Si-I}} \sin 2\gamma} \left(\frac{1}{h\cos\gamma \text{tg}\alpha - d/2} - \frac{1}{h\cos\gamma \text{tg}\alpha} \right) \dots (1)$$

Используя выражение (1) были рассчитаны зависимости объемов металлизированной фазы от глубины внедрения (на стадии нагрузки и разгрузки) индентора для исходных и предварительно облученных образцов (Рис. 1, *a*).

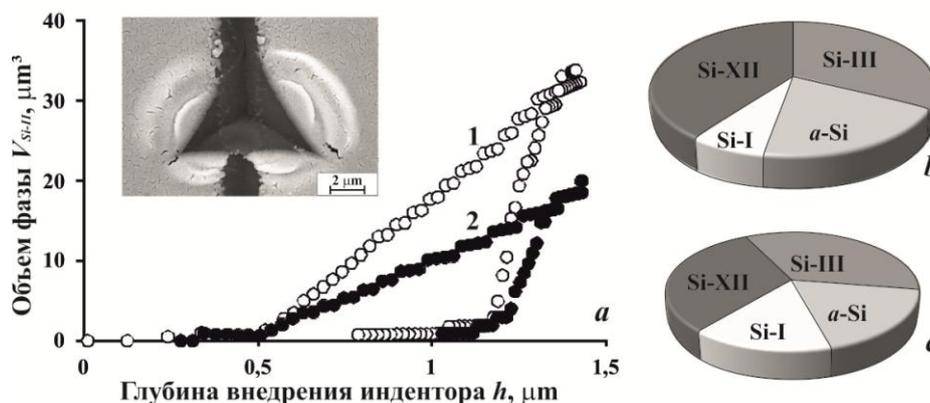


Рис. 1. Зависимости объема металлизированной фазы кремния $V_{\text{Si-II}}$ от глубины внедрения индентора h для исходных (1) и предварительно облученных (2) образцов (*a*) и круговые диаграммы, отражающие соотношения относительных объемных долей фаз Si-XII, Si-III, α -Si и Si-I для исходных (*b*) и предварительно облученных (*c*) образцов. На врезке представлено СЭМ-изображение отпечатка, сформированного при внедрении индентора в зазор между золотыми пленками

Из приведенных данных видно, что предварительное бета-облучение вызывает более чем полуторакратное уменьшение объема области металлизированной фазы Si-II. Разгрузка индентора сопровождается ФП $\text{Si-II} \rightarrow \text{Si-XII/Si-III}/\alpha\text{-Si/Si-I}$ [2]. При этом

фаза Si-II полностью превращается в указанные фазы, которые при комнатной температуре сохраняются в области под отпечатком индентора в определенном соотношении в течение длительного времени. Анализ рамановских спектров (полученных на исходных и предварительно облученных образцах [4]) позволяет устанавливать соотношения относительных объемных долей указанных фаз (Рис. 1, *b*). Формируемые под индентором фазы имеют разные плотности упаковок [2], что вызывает увеличение объема материала в процессе ФП Si-II \rightarrow Si-XII/Si-III/ α -Si/Si-I.

Совокупность данных о соотношении плотностей упаковок формируемых фаз и относительных объемных долях фаз Si-XII, Si-III, α -Si и Si-I позволяет выразить объемы каждой из перечисленных фаз $V_{\text{Si-XII}}$, $V_{\text{Si-III}}$, $V_{\alpha\text{-Si}}$ и $V_{\text{Si-I}}$ через объем металлизированной фазы $V_{\text{Si-II}}$. Таким образом, пересчетом зависимости $V_{\text{Si-II}}(h)$ были получены зависимости $V_{\text{Si-XII}}(h)$, $V_{\text{Si-III}}(h)$, $V_{\alpha\text{-Si}}(h)$ и $V_{\text{Si-I}}(h)$ для исходных и предварительно облученных образцов (Рис. 2).

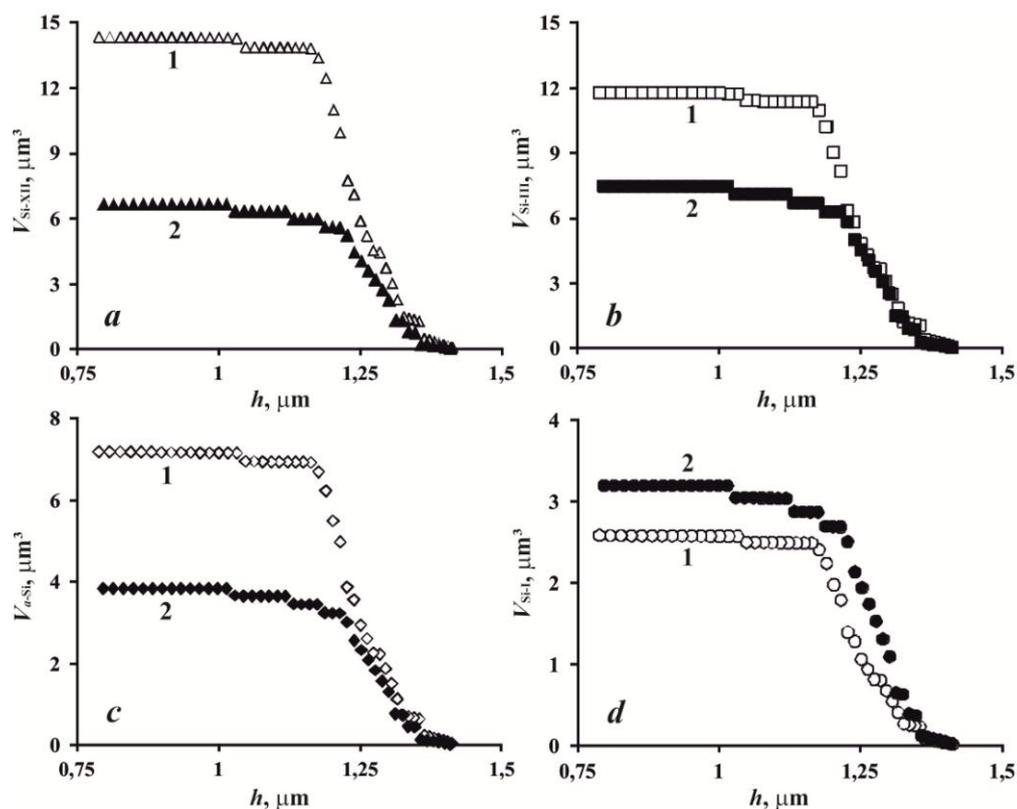


Рис. 2. Зависимости объемов фаз кремния Si-XII (*a*), Si-III (*b*), α -Si (*c*) и Si-I (*d*), образующихся при разгрузке (извлечении) индентора от «остаточной» глубины его погружения. Кривые 1 получены на исходных (необлученных) образцах, кривые 2 – на предварительно облученных образцах

Полученные данные свидетельствуют о значительном (от полутора до двух с половиной раз) подавлении ФП Si-I \rightarrow Si-II и Si-II \rightarrow Si-XII/Si-III/ α -Si, вызванным предварительным бета-облучением. Содержание алмазоподобной структуры Si-I в области под отпечатком индентора в облученных кристаллах, напротив, увеличено.

Последнее свидетельствует о бета-индуцированной «стабилизации» алмазоподобной кристаллической решетки кремния, подверженного сосредоточенным нагрузкам.

Таким образом, предложенный метод позволяет производить количественную оценку степени влияния внешних факторов (в данном случае, малодозового бета-облучения) на процесс ФП Si-I \rightarrow Si-II при нагружении индентора и Si-II \rightarrow Si-XII/Si-III/ α -Si при разгрузке индентора. Представляется целесообразным получение и анализ количественной информации о содержании метастабильных фаз, формируемых при варьируемых параметрах индентирования (форма и глубина внедрения индентора, скоростной режим и пр.). Это позволит делать объективные прогнозы относительно количественного содержания метастабильных фаз Si-XII, Si-III, α -Si в приповерхностных слоях кремния (подверженных механическим нагрузкам в процессе предварительной обработки и последующей эксплуатации) и, соответственно, изменений их физических свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-04797 а.

Список литературы:

1. F. Chollet, Devices based on co-integrated MEMS actuators and optical waveguide: a review, *Micromachines*. 7 (2016) 18.
2. V. Domnich, Y. Gogotsi, Phase transformations in silicon under contact loading, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 3 (2002) 1.
3. А.А. Дмитриевский, Влияние малодозового бета-облучения на микромеханические свойства кремния, *Деформация и разрушение материалов*. 11 (2013) 2.
4. Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, А.В. Шуклинов, П.А. Косырев, А.Р. Ловцов, Влияние низкоинтенсивного бета-облучения на фазовые превращения в кремнии при микроиндентировании, *Известия ВУЗов. Серия Физика*. 54 (2011) 73.
5. А.А. Дмитриевский, Д.Г. Гусева, Н.Ю. Ефремова, Регистрация in situ фазовых превращений Si-I – Si-II при наноиндентировании, *Деформация и разрушение материалов*. 2 (2016) 31.
6. I.V. Gridneva, Y.V. Milman, V.I. Trefilov, Phase transition in diamond-structure crystals during hardness measurements, *Phys. Status Solidi*. 14 (1972) 177.
7. Y.B. Gerbig, Ch.A. Michaels, R.F. Cook, In situ observations of Berkovich indentation induced phase transitions in crystalline silicon films, *Scripta Materialia*. 120 (2016) 19.

ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ

OPTIMIZATION OF GAS CLUSTER ION SOURCE

А.Е. Иешкин¹, А.В. Данилов¹, М.Ю. Воронина¹, Ю.А. Ермаков^{1,2}, В.С. Черныш^{1,2}
A.E. Ieshkin¹, A.V. Danilov¹, M.Yu. Voronina¹, Yu.A. Ermakov^{1,2}, V.S. Chernysh^{1,2}

¹*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: ieshkin@physics.msu.ru;*

²*НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.*

Gas cluster ion beams are generated by adiabatic gas expansion through a supersonic nozzle, extracting clusters with a skimmer and their consequent ionization and acceleration. We suggested a method of optimization cluster ion source geometry and voltages utilizing supersonic flow visualization with gas discharge combined with simulation of ionizing and accelerating system.

Взаимодействие кластерных ионов с поверхностью активно исследуется как с точки зрения выявления фундаментальных закономерностей, так и в качестве инструмента для научных и промышленных приложений [1]. Методом получения газовых кластеров является адиабатическое расширение рабочего газа через сверхзвуковое сопло. На выходе из сопла газ формирует ударно-волновую структуру, так называемую бочку Маха. Внутри этой структуры наблюдается понижение температуры газа до величин, обеспечивающих конденсацию и образование кластеров. Для извлечения кластеров из бочки Маха служит скиммер, представляющий собой полый конус с отверстием в вершине. Пройдя через скиммер, после ионизации электронным ударом и ускорения до необходимых напряжений сформированный таким образом пучок газовых кластерных ионов через диафрагму попадает в рабочую камеру и направляется на мишень [2].

Известно, что характеристики пучка кластерных ионов, такие как интенсивность и распределение по размерам, чувствительны к условиям формирования кластеров, а также к условиям ионизации и ускорения. В данной работе была осуществлена визуализация структуры потока газа на выходе из сопла в присутствии скиммера. Кроме того, осуществлено численное моделирование системы ускорения кластерных ионов с помощью программы SIMION [3].

Визуализация потока газа была реализована с помощью тлеющего разряда. Этот метод является наиболее приемлемым, поскольку методы, основанные на рефракции, неприменимы для разреженного газа, а методы с введением в поток наблюдаемых частиц несовместимы с вакуумными условиями. Схема эксперимента приведена на

рис. 1 (а). В вакуумной камере формирования кластеров были установлены два плоскопараллельных медных электрода, один из которых был заземлен, а на второй подавалось постоянное отрицательное напряжение. Заземленное коническое сверхзвуковое сопло и скиммер располагались на оси системы, причем имелась возможность продольного перемещения сопла. Диаметр критического сечения сопла составлял 130 мкм, угол полураствора скиммера 30°. Рабочий газ (аргон, неон, азот) под давлением 3-6 атм поступал через сопло в импульсном режиме. Длина импульса была достаточна для установления стационарного режима истечения газа, давление остаточного газа в вакуумной камере при этом составляло около 10^{-2} Торр.

В ходе экспериментов были определены оптимальные с точки зрения визуализации параметры потока газа и напряжения на электроде. Величина разрядного тока ограничивалась значением 1 мА, а электрическая мощность, вкладываемая в разряд, не превышала 2 Вт. Оценка мощности газодинамического течения исходя из измеренной величины расхода газа дает на порядок большие величины. Это позволяет считать метод визуализации бесконтактным, то есть наличие разряда не искажает картину течения.

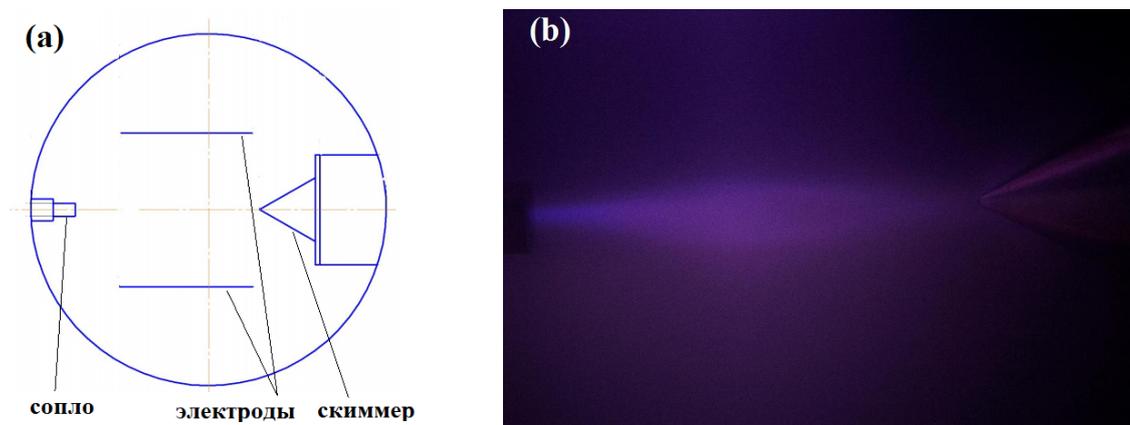


Рис. 1. Схема эксперимента по визуализации потока из сверхзвукового сопла (а) и экспериментально полученная картина потока (б).

Пример фотографии течения аргона приведен на рис. 1 (б). Видно, что бочка Маха представляет собой веретенообразную структуру. Это согласуется с результатами визуализации, осуществленной нами ранее в отсутствие скиммера, и с результатами численного моделирования [4]. В месте взаимодействия потока со скиммером от последнего отходят конические ударные волны. При этом присутствие скиммера не искажает структуру потока выше по течению даже при небольших расстояниях от среза сопла до скиммера, соответствующих проникновению скиммера глубоко в бочку Маха. Разработанная система визуализации и полученные с ее помощью изображения

позволяют экспериментально описывать структуру потока в условиях формирования газовых кластеров, а следовательно и находить оптимальные геометрические параметры сопла, скиммера и их относительного расположения.

Для моделирования системы ионизации и ускорения в программе SIMION задавались геометрические и электрические параметры системы, осуществлялся расчет электрических полей, а затем исследовались траектории частиц в рассчитанном потенциальном рельефе. На рис. 2 приведен пример расчета траекторий однозарядных ионов, состоящих из одного атома аргона и из 1000 атомов аргона. Ионы образовывались внутри цилиндрического анода из нейтральных частиц, а затем ускорялись осесимметричными предускоряющим и ускоряющим электродами. Поскольку нейтральные кластеры образуются в потоке газа с малым разбросом по скоростям, начальная кинетическая энергия больше у частиц с большей массой. В результате, ширина пучка на выходе из камеры ионизатора зависит от массы ускоряемых частиц. Моделированием с различными значениями напряжения на электродах были подобраны оптимальные параметры с точки зрения интенсивности пучка больших кластеров. Несмотря на то, что при моделировании не учитывалось электростатическое расталкивание заряженных частиц и экранировка полей пространственным зарядом, полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными измерениями интенсивности пучка в зависимости от напряжений, подаваемых на электроды.

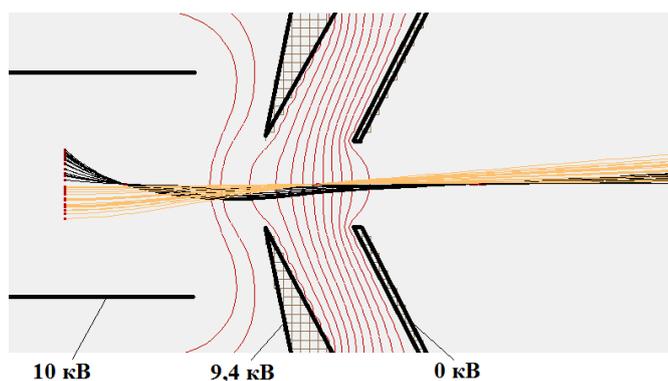


Рис. 2. Рассчитанные траектории частиц с различной массой в ускоряющей системе.

1. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki, T. Seki, Current Opinion in Solid State and Materials Science 19 (2015) 12.
2. A.A. Andreev, V.S. Chernysh, Yu.A. Ermakov, A.E. Ieshkin, Vacuum 91 (2013) 47.
3. simion.com
4. A.Ieshkin, Y.Ermakov, V.Chernysh, I.Ivanov, I.Kryukov, K.Alekseev, N.Kargin, Z. Insepov, Nucl. Instr. Meth. A 795 (2015) 395.

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ТРИСТАБИЛЬНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ**
USING OF ION IMPLANTATION FOR TRISTATE TRANSISTORS CREATION

С.А. Кривелевич¹, Н.П. Пронь²
S.A. Krivelevich, N.P. Pron

¹ *Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, 150007,
ул. Университетская 21, г. Ярославль, Россия, s.krivelevich@mail.ru*

² *Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны, Московский пр., 28
Ярославль, Россия*

The problems of creation of tristate transistor structures are considered. These structures are based on class of bipolar - field devices. It is shown that the formation of new class devices can be realized only by means of precision ion implantation.

На протяжении многих лет, вероятно, со второй половины шестидесятых годов прошлого века, развитие микро (нано) - электроники было связано с увеличением числа транзисторов в одном процессоре. Эмпирически замеченная зависимость экспоненциального роста числа транзисторов в одном процессоре от времени, по имени ее автора, получила название закона Мура. Увеличение количества транзисторов было связано с увеличением плотности упаковки и уменьшением размеров отдельного транзистора. В настоящее время достаточно ясно, что попытки дальнейшего уменьшения линейных размеров отдельного транзистора приведут к неразрешимым противоречиям, вызванным технологическими ограничениями и фундаментальными законами природы. Другое возможное направление дальнейшего развития микро- и нанoeлектроники может быть связано с применением вместо кремния других полупроводниковых материалов. Однако, переход от кремниевой технологии к технологии, основанной на обработке других полупроводниковых материалов, приведет к существенному увеличению расходов и также представляется малоперспективным. Но существует возможность создания транзисторов, число устойчивых логических состояний которых превышает два. Достаточно давно известны тристабильные схемы [1], которые отличаются тем, что их выходы могут находиться в трех различных состояниях. Такие схемы могут работать как обычные, имеющие относительно низкие выходные сопротивления в состояниях логической единицы и логического нуля. Третье логическое состояние, характеризующееся очень большим выходным сопротивлением, возникает при подаче на управляющий электрод соответствующего потенциала. Однако, тристабильные транзисторы, насколько известно

авторам данной работы, в литературе описаны не были. Один из вариантов создания таких вентилях рассматривается в настоящей работе.

Как было отмечено выше, предлагаемые вентили должны характеризоваться тремя стабильными логическими состояниями. Качественный вид вольт- резистивной характеристики вентиля такого типа представлен на рис.1

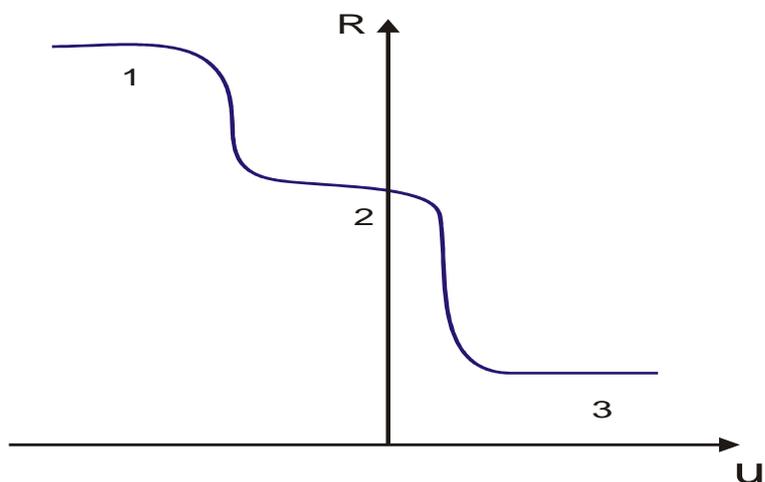


Рис.1. Вольт – резистивная характеристика тристабильного транзистора. 3 - состояние логического нуля. 2 – состояние логической единицы. 1 – высокоомное логическое состояние.

Класс вентилях, обладающих характеристиками представленного типа, основывается на биполярно – полевых приборах, которые могут быть использованы в качестве транзисторов. Каждый такой транзистор (смотри рис.2) должен содержать две пары электродов: два электрода, предназначенных для модуляции проводимости активной области транзистора («эмиттер и коллектор»), и два, предназначенных для «измерения» проводимости этой активной области («исток и сток»).

Каждый транзистор должен также содержать инжектирующий (экстрагирующий) р-п переход. При большом смещении р-п перехода в прямом направлении транзистор попадает в режим насыщения с низким сопротивлением активной области. При уменьшении величины напряжения прямого смещения сопротивление активной области увеличивается, и транзистор попадает в режим низкого уровня инжекции. При изменении полярности напряжения на р-п переходе начинается обеднение его активной области подвижными носителями заряда, и ее сопротивление начинает расти. Режим, при котором напряжение смещения много меньше контактной разности потенциалов можно назвать активным. Транзистор в этом случае можно использовать в качестве усилителя. При дальнейшем увеличении абсолютной величины обратного смещения транзистор переходит в квазистабильный

режим обеднения, в котором сопротивление активной области медленно увеличивается с увеличением абсолютной величины обратного напряжения. Дальнейшее увеличение абсолютной величины обратного смещения приводит к резкому росту сопротивления активной области, и транзистор переходит в режим полного обеднения. Все описанные режимы и состояния достаточно просто моделируются с помощью классических уравнений, используемых в микро (нано) – электронике.

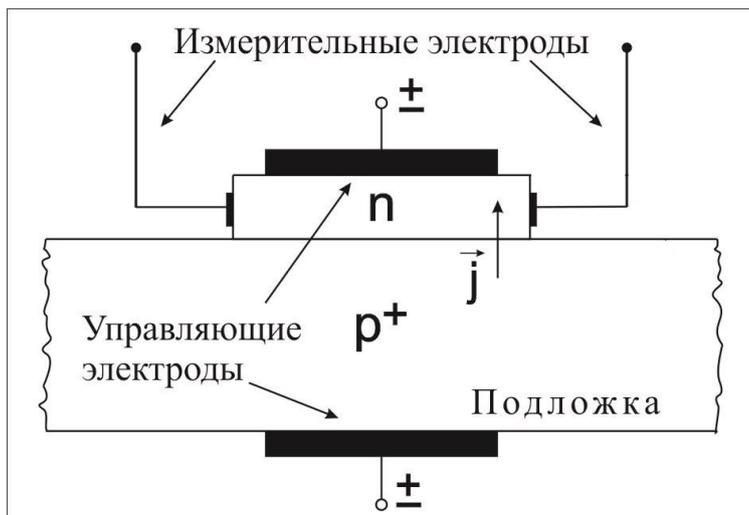


Рис. 2. Структура тристабильного транзистора

Технология создания рассматриваемых тристабильных вентилях является классической «кремниевой» технологией, включающей в себя стандартные процессы создания локальных легированных и скрытых изолирующих областей. В стандартных технологических процессах применяемых при создании подобных структур широко используется ионная имплантация. Особенностью описываемых структур является то, что для создания на вольт – резистивных характеристика плоского участка, соответствующего состоянию логической единицы (рис.1) необходимо в активной области транзистора сформировать специальное распределение донорной примеси. Как показывает моделирование, такое распределение может быть создано только с помощью прецизионной ионной имплантации, осуществляемой с вариацией энергии ионов.

1. Дж. Хилбурн, П. Джулич. Микро – ЭВМ и микро – процессоры. Перевод с англ. М.: Мир. (1979). 464.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ $ZnSe$ В СЛОЯХ SiO_2 В УСЛОВИЯХ ГОРЯЧЕЙ ИМПЛАНТАЦИИ ПРИМЕСИ И В КОМБИНАЦИИ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ОТЖИГОМ

CREATION OF $ZnSe$ NANOCCLUSERS IN SiO_2 LAYERS BY HOT IONS IMPLANTATION AND WITH FOLLOWING ANNEALING

М.А.Моховиков¹, О.В. Мильчанин¹, Ф.Ф.Комаров¹, E. Wendler², Л.А.Власукова³,
И.Н.Пархоменко³
М.А.Makhavikou¹, O.V. Milchanin¹, F.F.Komarov¹, E.Wendler², L.A.Vlasukova³,
I.N.Parkhomenko³

¹*Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220108 Минск, Беларусь, e-mail: M.Mohovikov@gmail.com;*

²*Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany*

³*Белгосуниверситет, ул. Курчатова, 5, Минск, 220045, Беларусь*

Our report is devoted to creation of $ZnSe$ nanoclusters in SiO_2 layers by $Zn+Se$ ions implantation at 550 °C and with following 900 °C annealing.

Большой интерес вызывают исследования в области создания новых светоизлучающих приборов и структур на основе кремниевой технологии. Проблема состоит в том, что сам кремний является полупроводником с непрямой запрещенной зоной, и, вследствие этого, имеет низкую квантовую эффективность межзонной излучательной рекомбинации. В настоящее время, для создания основанных на кремниевой технологии светоизлучающих структур, используются различные методы и подходы: создание сверхрешеток Si/SiO_2 [1], формирование структур кремний/германий [2], кремниевых или германиевых нанопреципитатов в SiO_2 [3,4], формирование нанокристаллов соединений A^3B^5 в кремнии [5], а также соединений A^2B^6 в SiO_2 [6]. Большой интерес многих научных групп привлекли A^2B^6 -соединения на основе халькогенидов, таких как ZnS , $CdSe$, $CdTe$, $ZnSe$. Наиболее перспективным материалом представляется селенид цинка ($ZnSe$). Этот широкозонный полупроводник уже широко используется для изготовления различных элементов оптических изделий (линз, призм и зеркал), используемых в видимом и ИК диапазонах спектра, а также в оптической и лазерной CO_2 оптике [7]. Благодаря большой ширине запрещенной зоны селенид цинка может использоваться и для неорганической пассивации различных нанокластеров (квантовых точек), чтобы сформировать структуру «ядро-оболочка». Так, в работе [8] было показано, что легирование нанокластеров $ZnSe$ («ядра») атомными примесями марганца (Mn^{2+}) приводит к смещению спектра фотолюминесценции в длинноволновую область и появлению высокоинтенсивной полосы излучения в видимой области спектра света. Также, в ряде работ [9,10]

сообщалось и о создании эффективных светодиодов, созданных на основе селенида цинка. В данной работе для формирования наноразмерных включений селенида цинка в диоксиде кремния использовался метод ионно-лучевого синтеза. Предполагалось, что применение высокодозной имплантации ионов селена и цинка в комбинации с последующей термообработкой структур позволит синтезировать протяженные слои нанокластеров ZnSe в матрице SiO₂.

Имплантация ионов Se⁺ (170 кэВ, 3,5×10¹⁶ см⁻²) и Zn⁺ (150 кэВ, 8×10¹⁶ см⁻²) проводилась в структуры SiO₂(600 нм)/Si при 550 °С. Энергии и дозы выбирались с целью создания на сравнимых глубинах образцов больших концентраций атомов цинка и селена. Последующая после имплантаций термообработка проводилась в атмосфере аргона (900 °С, 30 мин). Для анализа распределения внедренной примеси по глубине образцов использовался метод резерфордского обратного рассеяния (РОР). Структурно-фазовые характеристики образцов исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС).

На рисунке 1 представлены результаты структурного и элементного анализа изготовленных экспериментальных образцов. Установлено, что использование «горячих» условий имплантации (рисунок 1А) приводит к формированию мелких нанокластеров уже сразу после имплантаций ионов цинка и селена. Во всей имплантированной области (0-150 нм от поверхности), регистрируются мелкие кластеры с размерами от 2 до 12 нм. В области максимальных концентраций имплантированных примесей (50-100 нм) размеры кластеров составляют в среднем 8-12 нм. Ширина слоя диоксида кремния, содержащего нанокластеры, хорошо согласуется с глубиной залегания атомов селена и цинка (рисунок 1Б).

После высокотемпературной термообработки (рисунок 1В) в образцах происходит образование выраженной слоистой структуры – можно выделить три слоя. Первый слой располагается в приповерхностной области образцов (на глубине до 40 нм) и состоит из большого количества мелких (в среднем 5 нм) кластеров. Второй слой, содержащий крупные (50-60 нм) ограненные кристаллические преципитаты, залегает на глубинах от 40 до 90 нм. На глубине образцов, начиная от 100 нм и вплоть до 600 нм (границы структуры SiO₂/Si), можно условно выделить третий слой, который содержит отдельные выделения (кластеры) внедренной примеси. Размеры этих кластеров можно оценить в пределах 2-8 нм. Плотность формируемых кластеров в этом третьем слое существенно ниже, чем в приповерхностной области (первый слой) и резко

уменьшается с увеличением глубины образцов. На концентрационных профилях примеси после высокотемпературного отжига (Рисунок 1Г) проявляются перегибы, которые соответствуют формированию слоев кластеров в образцах. Положение по глубине максимума концентрации примеси соответствует середине слоя, содержащего крупные кристаллиты формируемых включений.

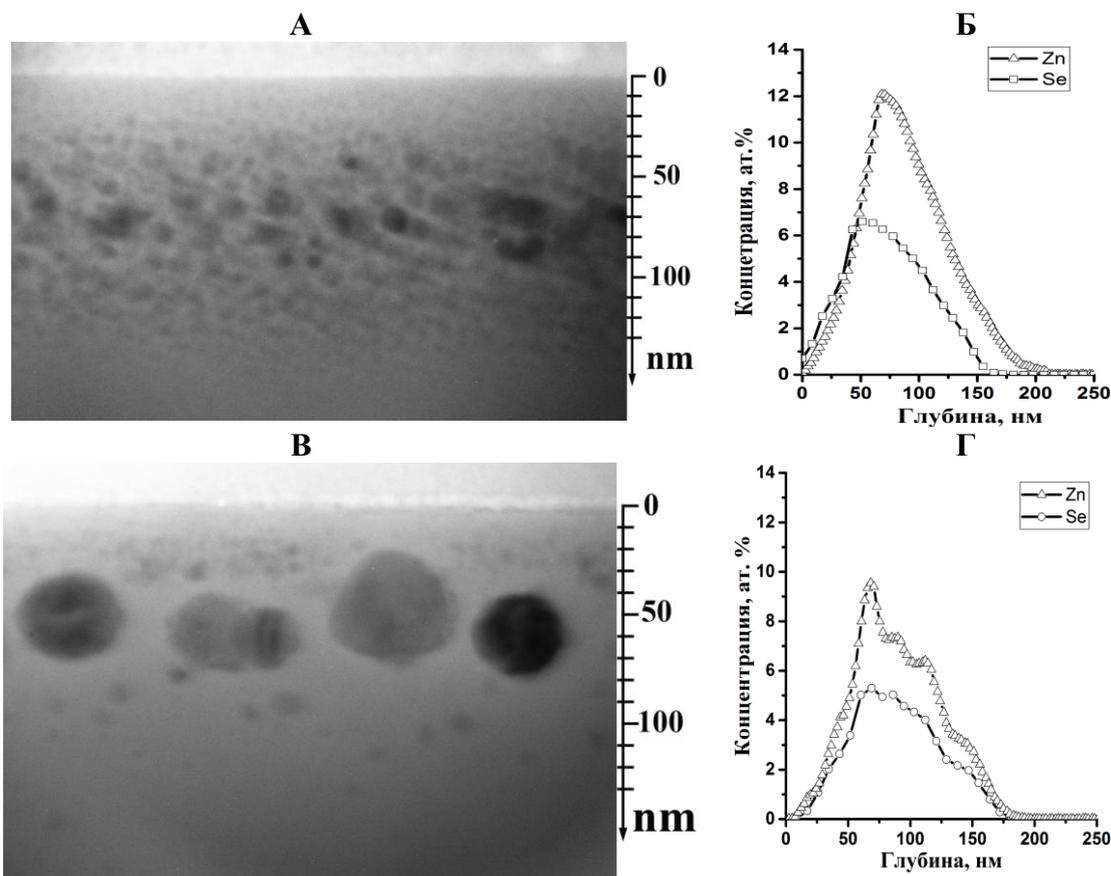


Рисунок 1 – Светлопольные ПЭМ микрофотографии (А, В) поперечного сечения образцов и профили примеси (Б, Г) в слоях SiO₂ после горячей (550 °С) имплантации ионов Zn и Se (А,Б), а также и последующего 900 °С отжига (В, Г)

На рисунке 2 представлены результаты спектрально-фазовых исследований образцов методом КРС спектроскопии. Установлено, что во всех случаях (сразу после имплантации в «горячих» условиях, и после высокотемпературной обработки) в спектрах образцов регистрируется только 3 пика (полосы). Два из них связаны с исходной структурой SiO₂/Si. Интенсивная узкая полоса при 520 см⁻¹ и широкая полоса в области 940-1000 см⁻¹ соответствуют хорошо известным полосам КРС первого и второго порядка от кремниевой подложки. Третий пик (полоса) хорошо согласуется с присутствием фазы селенида цинка. Полоса при 251-256 см⁻¹, регистрируемая в образце сразу после имплантации (кривая 1 на Рисунке 2), соответствует рассеянию на продольном оптическом фоне (LO мода) кристаллического ZnSe [12].

После высокотемпературной обработки эта полоса, связанная с присутствием фазы ZnSe, существенно уширяется. Это хорошо согласуется с рассеянием на формируемой поперечной моде (ТО) оптического фонона для кристаллического ZnSe [12], в результате чего появляется интенсивный пик и при 195-200 см^{-1} . Это и приводит к уширению полосы в данной области спектра. Интенсивность пиков, связанных с фазой селенида цинка, после высокотемпературной обработки существенно выше. Такое резкое возрастание сигнала КРС от фазы ZnSe можно связать с большей объемной концентрацией кристаллической фазы ZnSe за счет формирования более крупных кристаллитов.

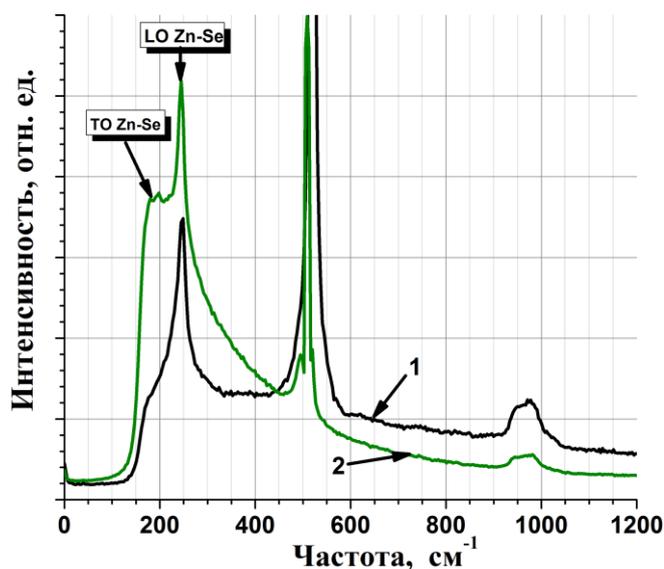


Рисунок 2 – Спектры КРС от пленок SiO₂ после горячей имплантации (кривая 1) и последующей термообработки (кривая 2)

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность формирования в пленке SiO₂ уже в процессе высокодозной «горячей» (500 °C) имплантации в нее ионов цинка и селена слоя с большой плотностью наноразмерных (2-12 нм) включений кристаллической фазы ZnSe. При этом, последующая высокотемпературная (900 °C, 30 мин) обработка приводит к существенному росту (до 50-60 нм) ZnSe-кристаллитов и значительному увеличению КРС сигнала от кристаллической фазы селенида цинка.

1. X. Luo, S. B. Zhang, S. H. Wei, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 076 802.
2. L. Vescan, T. Stoica, J. Luminescence. 80 (1999) 485-489.
3. F.L. Bregolin, M. Behar, U.S. Sias, E.C. Moreira, Nucl. Instr. Meth. B. 267. (2009) 1321-1323.
4. L. Rebohle, J. von Borany, H. Fröb, W. Skorupa, J. Appl. Phys. B. 71 (2000) 31-151.
5. F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch [et al.], Nucl. Instr. Meth. B. 266 (2008) 3557-3564.
6. I. D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek [et al.], Nucl. Instr. Meth. B. 238 (2005) P.302-305.
7. C.K.N. Patel, Physical Review 136 (1996) A1187–A1193.
8. K. T. Yong, Nanotechnology. Res. 20 (2009) 1-10.
9. G. Mandel, F.F. Morehead, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 143—148.
10. F.F. Morehead, G. Mandel, Ibid. 5. 53—56.
11. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, Pergamon Press, New York (1985) 365 pp.
12. K. Shahad, D.J. Olego, C.G. Van De Walle and D.A. Cammack, J. Luminescence. 46 (1990) 109-361.

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ Si ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ Ba⁺ И
ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND SURFACE PROPERTIES OF
MONOCRYSTALS OF Si BY HIGH-DOSE IMPLANTATION OF Ba⁺ IONS AND
ALKALINE ELEMENTS**

А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, Ш.А.Талипова, З.Р. Саидахмедова
A.S. Rysbaev, Zh.B. Khujaniyazov, I.R. Bekpulatov, Sh.A. Talipova, Z.R. Saidakhmedova

Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент, Узбекистан
E-mail: bekpulatov85@rambler.ru

In the method of Auger electron spectroscopy forming silicide films investigated Li, Na, K, Cs, Rb, Ba during implantation of metal ions of different energy and irradiation dose in the silicon monocrystal. It is shown that as a result of this ion implantation and subsequent annealing in the surface region of Si film formed following silicides: LiSi, KSi, RbSi, CsSi, NaSi and BaSi. The thickness of the silicide film increases with the weight of implanted ions and a fixed ion energy, it also increases with increasing dose approximately as $2 \cdot D^{1/2}$.

В последние годы возрастает научный, интерес к методам получения монокристаллических силицидных пленок и изучению их свойств. Такой большой интерес к силицидным пленкам связан с уникальностью физических свойств и широкой перспективой их использования в качестве термоэлектрических преобразователей [1-3] и активных элементов приборных структур [4,5]. Кроме того, вызывает интерес изучение физических процессов, происходящих в процессе формирования пленок силицидов. Авторы предлагают для получения силицидных пленок использовать низкоэнергетическую (до 5 кэВ) и высокодозную ($D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$) ионную имплантацию и последующий кратковременный термический прогрев при температуре, близкой к температуре образования силицидных соединений. В качестве подложки выбраны монокристаллы кремния Si (111) и Si (100). Очистка исходного кристалла проводилась термическим прогревом в сверхвысоком вакууме $p = 10^{-9}$ Па в два этапа: длительно (в течение 60-120 мин) при температуре $T = 1000$ К и кратковременно (в течение 30-60 секунд) при $T = 1550$ К. Контроль чистоты поверхности осуществляется методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Для более глубокой очистки и получения совершенной поверхности использовался разработанный авторами способ дополнительной очистки поверхности кремния [6], который заключается в имплантации ионов щелочных элементов и последующем высокотемпературном ($T = 1550$ К) кратковременном (60 секунд) прогреве. Целью

данной работы является детальное изучение кинетики образования тонких наноразмерных пленок силицидов Li, K, Na, Rb, Cs и Ba при их ионной имплантации в Si (111). Процесс силицидообразования авторами контролируется по изменению энергии и формы оже - пика $Si_{L_{2,3}VV}$ и по появлению новых сверхструктур на картинах ДМЭ.

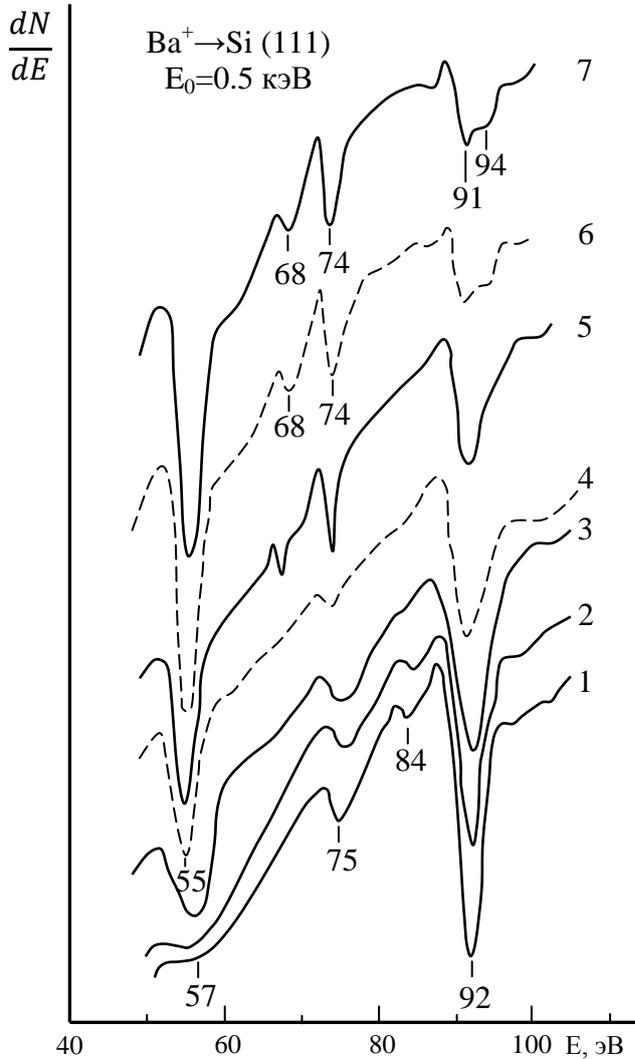


Рис. 1. Изменение оже-спектра кремния при имплантации ионов Ba^+ с $E_0=1кэВ$ с различной дозой облучения D , $см^{-2}$: 0- кривая 1; $5 \cdot 10^{13}$ - 2; $5 \cdot 10^{14}$ - 3; $5 \cdot 10^{15}$ - 4; 10^{16} - 5; $8 \cdot 10^{16}$ - 6; $2 \cdot 10^{17}$ - 7

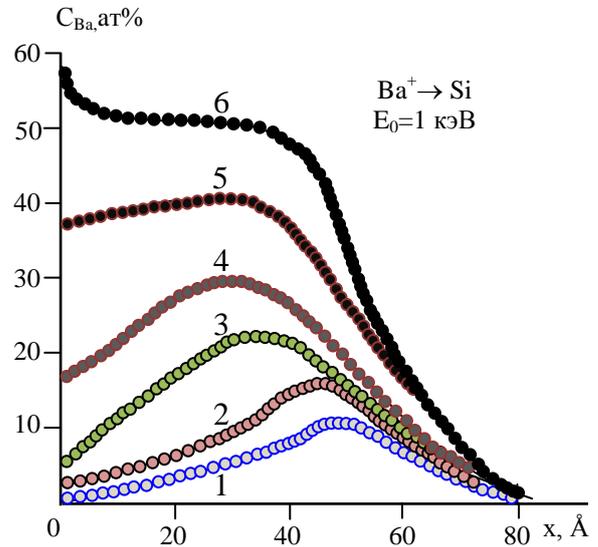


Рис. 2. Концентрационные профили распределения атомов Ba, имплантированных в Si (111) с энергией $E_0=0,5$ кэВ с различной дозой D , $см^{-2}$: $1 \cdot 10^{13}$ (кривая 1); $1 \cdot 10^{14}$ (2); $1 \cdot 10^{15}$ (3); $5 \cdot 10^{15}$ (4), $1 \cdot 10^{16}$ (5) и $6 \cdot 10^{16}$ (6)

На рис.1 приведены спектры ЭОС чистого кремния (кривая 1) и Si, имплантированного ионами Ba^+ с различной дозой (кривые 2 -7). Имплантация бария с дозой $D \leq 5 \cdot 10^{13} см^{-2}$ приводит лишь к небольшому ослаблению пика $Si_{L_{2,3}VV}$ при 92 эВ, а оже-пики, характерные для легирующего

элемента, в спектре отсутствуют. Это указывает на то, что при малых дозах легирующие ионы проникают вглубь мишени на глубины, превышающие зону выхода низкоэнергетичных оже-электронов, а фронт легирующей примеси первоначально формируется в области максимального пробега ионов с данной энергией. С дальнейшим увеличением дозы ионов в спектре появляется пик бария при $E=55$ эВ а интенсивность пика $Si_{L_{2,3}VV}$ сильно уменьшается. Другой особенностью спектра

является то, что начиная с $D=4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, изменяется форма пика $\text{Si}_{L_{2,3}VV}$ при $E=92 \text{ эВ}$ появляется небольшой выступ. Далее, с ростом дозы ионов Ba^+ пик $\text{Si}_{L_{2,3}VV}$ переходит из синглетной формы в дублетную с расщеплением 3 эВ. Такое поведение оже-пика $\text{Si}_{L_{2,3}VV}$, обусловленное взаимодействием между sp^3 -электронами кремния и s и d -электронами бария, говорит о возникновении химического соединения бария с кремнием. Количественный состав и тип химической связи кремния с атомами примеси в имплантированном слое, нами определялся с помощью коэффициентов элементной оже-чувствительности с матричными поправками. На рис. 2 показана кривая изменения относительной концентрации атомов бария в кремнии по глубине образца, имплантированного с энергией $E_0=1 \text{ кэВ}$ и с различной дозой облучения. Из рис. 2 видно, что в приповерхностной области образца толщиной $\sim 40 \text{ \AA}$ концентрация бария равна концентрации атомов матрицы. Аналогичная картина наблюдалась при имплантации в Si ионов щелочных элементов. Так, после имплантации ионов Na^+ с энергией $E_0=1 \text{ кэВ}$ с большой дозой в спектре ЭОС наблюдались оже-пики при 91 и 95 эВ, характерные для NaSi.

Согласно [7] в кристаллических структурах силицидов щелочных металлов атомы кремния образуют тетраэдрические изолированные группировки с электронной конфигурацией sp^3 , представляющие $(\text{Si}_4)^4$ - полианионы, окруженные 16 атомами щелочного металла. Т.е. в данном случае характерно сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атомами Si. Однако полученные авторами ионно-имплантированные слои BaSi оказались более

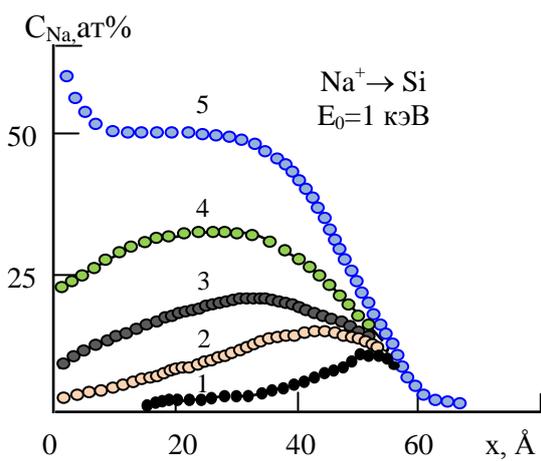


Рис.3. Концентрационные профили распределения атомов Na, имплантированных в Si (111) с энергией $E_0=0,5 \text{ кэВ}$ с различной дозой $D, \text{ см}^{-2}$: $1 \cdot 10^{13}$ (кривая 1); $1 \cdot 10^{14}$ (2); $1 \cdot 10^{15}$ (3); $3 \cdot 10^{16}$ (4) и $8 \cdot 10^{16}$ (5)

термически устойчивыми, чем слои NaSi и RbSi. Это вероятно является следствием того, что связь между атомами Ba и Si является более ковалентной, чем связь между кремнием и щелочными элементами. На рис.3 приведены концентрационные профили распределения атомов Na в Si (111), имплантированном ионами с $E_0=1 \text{ кэВ}$ с различной дозой, снятые при послойном стравливании поверхностного слоя пучком ионов Ar^+ с $E_0=1,5 \text{ кэВ}$. Из рисунка видно, что при малой дозе облучения распределение Na в

Si имеет форму, близкую к кривой Гаусса. По мере увеличения дозы максимумы распределения смещаются к поверхности и при $D > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ - начинаются непосредственно с поверхности. В кремнии, имплантированном ионами Na^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ и $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в приповерхностной области толщиной $\sim 25 \text{ \AA}$ концентрация атомов Na составляет $\sim 50 \text{ ат\%}$. Учитывая изменение пика $\text{Si}_{L_{2,3}VV}$, можно предположить, что в этой области образуется силицид натрия. Другой особенностью полученных профилей является то, что глубина проникновения ионов в них получается несколько большей, чем в расчетных профилях, что вероятно является проявлением эффекта каналирования ионов при энергиях $E_0 < 5 \text{ кэВ}$. Обнаружено, что начиная с $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, отношение концентраций Si и Na оказывается близким единице. Небольшой хвост в распределении атомов (который исчезает после кратковременного прогрева при $T = 800 \text{ К}$) вблизи поверхности образца при больших дозах облучения $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, очевидно, обусловлен наличием избыточных несвязанных атомов Na. В работе установлены оптимальные режимы образования пленок следующих силицидов: LiSi, KSi, RbSi, CsSi, NaSi и BaSi. Экспериментальные измерения толщины пленок силицидов показали, что она растет с увеличением массы имплантируемых ионов, при фиксированной энергии ионов она также растет с увеличением дозы примерно как $2 \cdot D^{1/2}$.

Аналогичные профили авторами были получены и в случае имплантации в Si ионов Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Ba^+ [8]. Если провести кратковременный отжиг ионно-имплантированных образцов в течение 1-2 минут при температуре $T = 700\text{-}1000 \text{ К}$, то несвязанные атомы примеси десорбируют, а оставшиеся атомы полностью вступают в соединение с атомами Si. Установлено, что величина максимального пробега растет практически линейно с увеличением энергии ионов. Таким образом, в работе установлены оптимальные условия образования силицидных пленок и основные факторы, влияющие на их параметры.

1. Иваненко Л.И. // Доклады БГУИР, 2005. №2. С. 90-101.
2. Соцкая Н.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т.9. В.5. С. 643.
3. Graff K. Metal Impurities in Silicon Device Fabrication. / Springer, 1995. P. 118-120.
4. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. – М.: Мир, 1986. – 176 с.
5. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. /М.: Физматкнига, 2006. – 496 с.
6. Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж. Б., Бекпулатов И.Р. /Заявка на патент № IAP 20130519, 2014 г.
7. Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. // Thin Solid Films, 2004. V. 461. P. 141–147.
8. Rysbaev A.S., Khuzhaniyazov Zh.B. // Technical Physics, 2014. Vol. 59. N. 10. PP. 1526–1530.

**ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ
ЭЛЕКТРОНОВ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ Si
ELECTRON ENERGY LOSS SPECTRA OF ION- IMPLANTED Si**

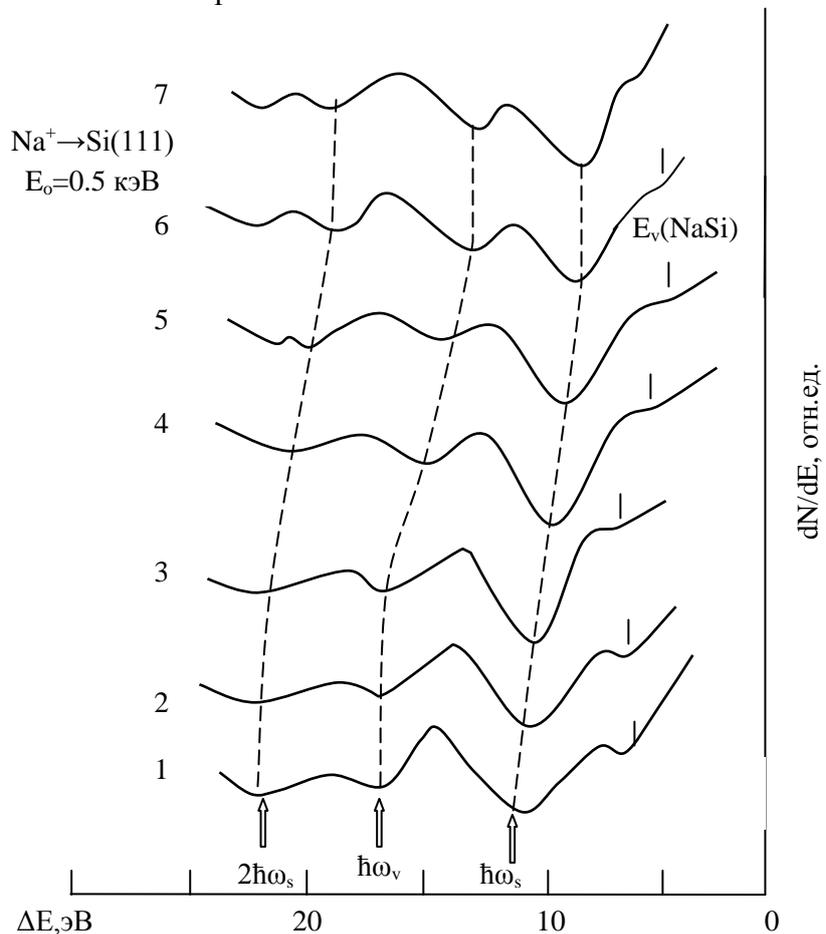
А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, Ш.А.Талипова, З.Р.Саидахмедова, А.М. Рахимов,
Д.М. Шукурова
A.S. Rysbaev, Zh.B. Khujaniyazov, Z.R. Saidakhmedova, A.M. Rakhimov, D.M. Shukurova

Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент, Узбекистан
E-mail: bekpulatov85@rambler.ru

The paper gives a theoretical interpretation of the experimentally observed effect of decreasing the energy of silicon plasmons observed during the implantation of barium ions and alkaline elements with low energy and high radiation dose. The effect is explained by the strong attenuation of the plasma oscillations of the valence electrons of silicon as a result of the breakdown of the crystal structure up to complete amorphization.

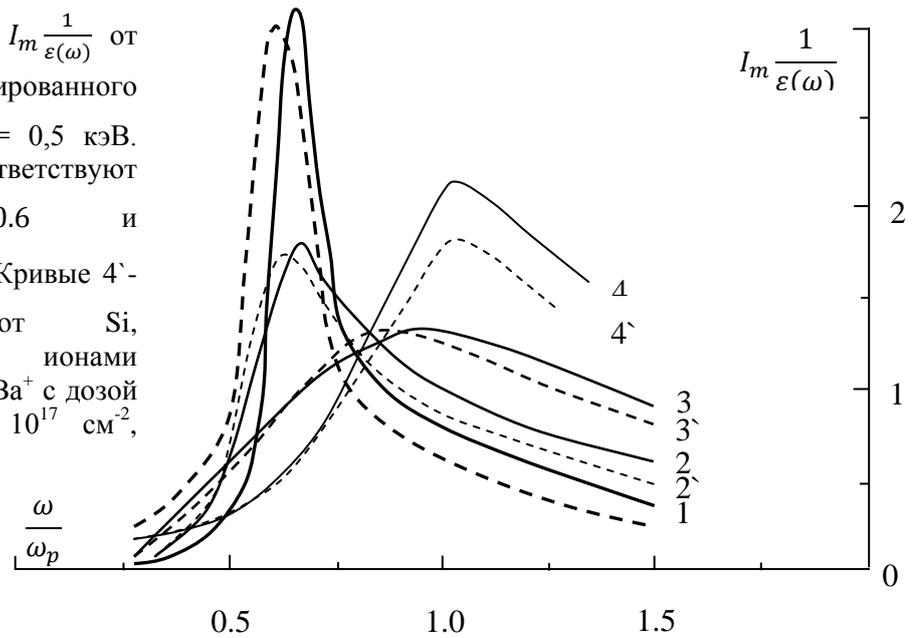
Ранее в работах [1-3] было экспериментально обнаружено уменьшение энергии объемных ($\hbar\omega_v$) и поверхностных ($\hbar\omega_s$) плазмонов кремния при имплантации ионов Ba^+ и щелочных элементов с низкой энергией (≤ 5 кэВ). Причем эффект зависел от дозы ионной имплантации. Одновременное наблюдение изменения кристаллической структуры поверхности позволило связать эффект уменьшения энергии плазмонов Si с сильным разупорядочением кристаллической структуры, приводящим к затуханию колебаний плазмонов в ионно – имплантированных слоях Si.

Рис.1.Спектры ХПЭ для чистого Si(111) (кривая 1) и Si, имплантированного ионами Na с $E_0=0,5$ кэВ с различной дозой $D, \text{см}^{-2}$: $5 \cdot 10^{13}$ (2), $5 \cdot 10^{14}$ (3), $7 \cdot 10^{15}$ (4), $1 \cdot 10^{16}$ (5), $8 \cdot 10^{16}$ (6), $2 \cdot 10^{17}$ (7)



На рис.1 приведены спектры ХПЭ для чистого Si (111) (кривая 1) и Si, имплантированного ионами Na^+ с $E_0 = 0.5$ кэВ с различной дозой D , см^{-2} : $5 \cdot 10^{13}$ (кривая 2), $5 \cdot 10^{14}$ (3), $7 \cdot 10^{15}$ (4), $1 \cdot 10^{16}$ (5), $8 \cdot 10^{16}$ (6) и $2 \cdot 10^{17}$ (7), снятые при энергии первичных электронов $E_p = 100$ эВ. На спектре ХПЭ чистого кремния (кривая 1) наблюдаются пики с потерями энергии: 7,11,17 и 22 эВ, обусловленные возбуждением междузонного перехода (7 эВ) поверхностного ($\hbar\omega_s=11\text{эВ}$), объемного ($\hbar\omega_s=17\text{эВ}$) и кратных им ($2\hbar\omega_s=22$ эВ) плазменных колебаний валентных электронов. В спектре 7, для Si, имплантированного ионами Na^+ с дозой $D=2 \cdot 10^{17}$ см^{-2} , наблюдаются пики ХПЭ при 6; 9,2; 13; 2; 18,5 и 25 эВ. Пик при 6 эВ, вероятно, связан с возбуждением межзонных переходов электронов из валентной зоны NaSi . А характер изменения интенсивностей пиков при 9,2 и 13 эВ с увеличением энергии E_p от 30 до 300 эВ позволил нам считать первый пик обусловленным возбуждением поверхностного плазмона, а второй - возбуждением объемного плазмона в ионно - имплантированном Si. Смещение пиков характеристических потерь энергии первичных электронов на возбуждение плазмона, происходящее в результате ионного легирования, может быть объяснено возникновением достаточно толстого нарушенного слоя, диэлектрическая проницаемость которого отличается от диэлектрической проницаемости чистого материала. В нарушенном слое диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ отличается от $\epsilon_0(\omega)$ двумя факторами. Во-первых, внедренные ионы Na , образующие соединение с Si, дают вклад в плазменные колебания с частотой $\omega_p < \omega_{p0}$ и затуханием $\gamma \ll \omega_p$. Во-вторых, в системе валентных электронов в области нарушенного слоя увеличивается затухание, так что $\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{(\omega - i\gamma)^2} - \frac{\omega_p^2}{(\omega - i\gamma)^2}$ причем $\gamma > \nu$. То, что $\gamma > \nu$ является следствием аморфизации, существование которой подтверждают опыты по дифракции медленных электронов. В результате такой амортизации сильно возрастает концентрация примесей и нарушений, приводящих к затуханию плазменных колебаний валентных электронов. Если в чистом Si спектр потерь определяется функцией $J_m \frac{1}{\epsilon_0(\omega)}$, то в ионно - имплантированном Si этот спектр определяется функцией $J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$. Максимум функции $J_m \frac{1}{\epsilon_0(\omega)}$ располагается при $\omega = \omega_p$ пока $\nu/\omega_p \ll 1$. Максимум функции $J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ может быть сдвинут относительно $\omega = \omega_p$ как в область больших частот в так и в область меньших частот в зависимости от величины отношения $\frac{\gamma}{\omega_p}$. Чем больше $\frac{\gamma}{\omega_p}$, тем сильнее сдвигается максимум в область частот, меньших ω_p .

Рис.2. Зависимости $I_m \frac{1}{\varepsilon(\omega)}$ от $\frac{\omega}{\omega_p}$ для Si, имплантированного ионами Ba^+ , с $E_0 = 0,5$ кэВ. (Кривым 4-1 соответствуют значения $A = \frac{\omega_{p0}^2}{\omega_p^2} = 0,6$ и $\frac{\gamma_0}{\omega_p} = 0,5; 1,0; 1,5; 2$. Кривые 4'-1' соответствуют Si, имплантированному ионами Na^+ , а 4-1 - ионами Ba^+ с дозой $10^{14}, 10^{15}, 10^{16}$ и 10^{17} см^{-2} , соответственно)



На рис.2 показаны спектры $J_m \frac{1}{\varepsilon(\omega)}$ для $A = \frac{\omega_{p0}^2}{\omega_p^2} = 0,6$ и величины $\frac{\gamma}{\omega_p} = 0,05; 1,0; 1,5; 2$; - соответственно. Величина $\frac{\gamma}{\omega_p} = 0,05$. Сдвиг максимума спектра в область $\omega < \omega_p$ происходит при $\frac{\gamma}{\omega_p} \geq 1$, т.е. при достаточно сильном разрушении структуры в области нарушенного слоя. Таким образом, характерной чертой, присущей спектру ХПЭ для объемного плазмона в нарушенном слое, является сильное затухание в системе валентных электронов, которое одного порядка с отношением плазменных частот в металлическом Ba, Na и в чистом Si. Относительный вес, с которым входят спектры $J_m \frac{1}{\varepsilon_0(\omega)}$ и $J_m \frac{1}{\varepsilon(\omega)}$ в сечение возбуждения объемных плазмонов падающим электроном, может быть определен из теории возбуждения плазмонов в пространственно неоднородной среде. При имплантации ионов натрия в кремний вклад в статическую поляризацию дают 4 электрона оболочки $L_{2,3}(Z_{L_{2,3}}=4)$ с энергией перехода $\hbar\omega_{L_{1,c}} \cong 31$ эВ и 2 электрона оболочки $L_1(Z_{L_1}=2)$ с энергией перехода $\hbar\omega_{L_{1,c}} \cong 62$ эВ. Функцию $\varepsilon_s(z)$ можно записать в виде $\varepsilon_s(z) \cong 0,45 C(z)$, где $C(z) = N_{\text{imp}}(z)/N_{\text{Si}}$, а N_{Si} есть концентрация атомов Si в элементарной ячейке, равная $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Выражение для диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(\omega)$ для Si было взято в виде $\varepsilon_0(\omega) = 1 - \omega_{\text{pl}}^2 / (\omega^2 - \omega_g^2)$, где $\hbar\omega_{\text{pl}} = 16,6$ эВ, а величина $\hbar\omega_g \cong 4$ эВ. Для расчета зависимости энергии пика объемного плазмона от дозы облучения ионами натрия нами были использованы экспериментальные данные о величине $C(z_{\text{max}})$ для $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Si}$ при энергии ионов $E_0 = 0,5$ кэВ, полученные из анализа распределений $N_{\text{imp}}(z)$. Эти значения $C(z_{\text{max}})$ приведены в таблице.

Таблица. Зависимость энергии пика, соответствующего возбуждению объемного плазмона в Si, от дозы облучения ионами Na⁺ с энергией 0,5 кэВ

	D, см ²	c (z _{max})	z _{max} , Å	ε _S (z _{max})	ħω _{pez} , эВ	
					эксперимент	расчёт
Na ⁺	0	-	-	0	17.0	17.1
	10 ¹⁴	0.12	33	0.092	16.75	16.72
	10 ¹⁵	0.18	27	0.079	16.0	16.4
	10 ¹⁶	0.32	21	0.141	15.0	16.0
	10 ¹⁷	0.42	20	0.234	14.0	14.1
Ba ⁺	0	-	-	0	17.0	17.1
	10 ¹⁴	0.10	0.29	0.042	16.8	16.9
	10 ¹⁵	0.16	0.25	0.84	16.6	16.7
	10 ¹⁶	0.28	0.21	0.154	15.7	15.4
	10 ¹⁷	0.45	0.21	0.273	13.8	13.4

В этой же таблице приведены экспериментальные и расчетные данные о значениях энергии пиков спектра потерь энергии электронов, обусловленных возбуждением ими объемных плазмонов в структуре Ba⁺→Si. Из сравнения сдвигов пика с ростом дозы облучения видно, что расчетные значения составляют 70% при дозе 10¹⁵ см⁻² и 50 % при дозе 10¹⁶ см⁻² от значений экспериментально наблюдаемых величин сдвигов энергий пиков объемных плазмонов. Можно предположить, что причиной расхождения между расчетными и экспериментальными значениями сдвигов пиков спектра является увеличение постоянной решетки при имплантации ионов примеси, что приводит в свою очередь к уменьшению энергии плазменных колебаний валентных электронов. Однако теоретическая оценка такого эффекта представляет собой сложную задачу.

Таким образом представленная теоретическая модель достаточно хорошо объясняет наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения энергии ħω_V и ħω_S плазмонов Si при имплантации больших доз ионов В, Ва и щелочных элементов сильным затуханием колебаний валентных электронов в следствии с разупорядочением кристаллической структур Si (111) вплоть до полной аморфизации. В то же время результаты настоящей работы показывают, что эффект статической поляризации остовных электронов примесных ионов существенно влияет на сдвиг энергий пиков потерь на возбуждение плазмонов в ионно - легированном полупроводнике.

1. Рысбаев. А.С., Нормуродов М. Т., Либенсон Б. Н. // Физика и техника полупроводников, 1990, т. 24, № 1, С. 166-170.
2. Rysbaev A. S., Khujaniyazov J. B., Rakhimov A. M., Bekpulatov I. R. // Technical Physics, 2014, Vol. 59, №. 10, pp. 1526–1530.
3. Rysbaev A.S., Khuzhaniyazov Zh.B., Normuradov M.T., Rakhimov A.M., and Bekpulatov I. R.// Technical Physics, 2014, Vol. 59, No. 11, pp. 1705–1710.

**СПЕКТРОСКОПИЯ УПРУГООТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ Mo,
ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ БАРИЯ**
**ELASTIC REFLECTED ELECTRONS SPECTROSCOPY OF Mo IMPLANTED BY
BARIUM IONS**

А.К. Ташатов¹, Н.М. Мустафоева¹, Д.А. Нормуродов¹, Д.А. Ташмухамедова²
A.K. Tashatov¹, N.M. Mustafoyeva¹, D.A. Normurodov¹, D.A. Tashmuhamedova²

¹*Каршинский государственный университет, ул. Кучабог-17, 2, г. Карши, Узбекистан,
e-mail: moyliyevna@mail.ru*

²*Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2,
г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: ftmet@rambler.ru*

Influence of implantation of Ba ions on composition and structure of monocrystal Mo (111) is studied. It was shown that in the course of ion implantation there is a change of condition density of valences electrons. These changes in the basic speak a disordered of a near-surface layer and enrichment of these layers by Ba atoms.

Изучение упругого отражения и характеристических потерь энергии медленных электронов позволяет получить информацию о пороговых значениях энергий коллективных и индивидуальных, упругих и неупругих взаимодействий электронов с твердым телом. Поэтому исследованию взаимодействия медленных электронов с ионно-легированными материалами имеет важное значение для выяснения механизма этого явления, в частности позволяет оценить относительную роль адсорбированных и внедренных атомов при легировании в процессах генерации вторичных и отражении первичных электронов.

В данной работе изучено влияние низкоэнергетической высокодозной имплантации ионов бария на спектры вторичных электронов в области малых энергий ($E_p = 1 - 30$ эВ). Ионная имплантация и исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-6}$ Па). Состав поверхности контролировался методом оже-электронной спектроскопии.

Известно, что при ионной бомбардировке атомы легирующего элемента внедряются вглубь мишени и частично адсорбируются на поверхности образца. Изменение тонкой структуры кривых $R(E_{pF})$ в результате ионной имплантации может быть связано с присутствием бария на поверхности образца, где R —коэффициент упруго отраженных электронов, E_{pF} — энергия первичных электронов рассчитанных относительно

уровня Ферми Мо. Для того, чтобы выявить особенности, характерные для молибдена, на рис. 1 приведены зависимости $R(E_{pF})$ и $\frac{dR}{dE_{pF}}(E_{pF})$ для чистого Мо (111).

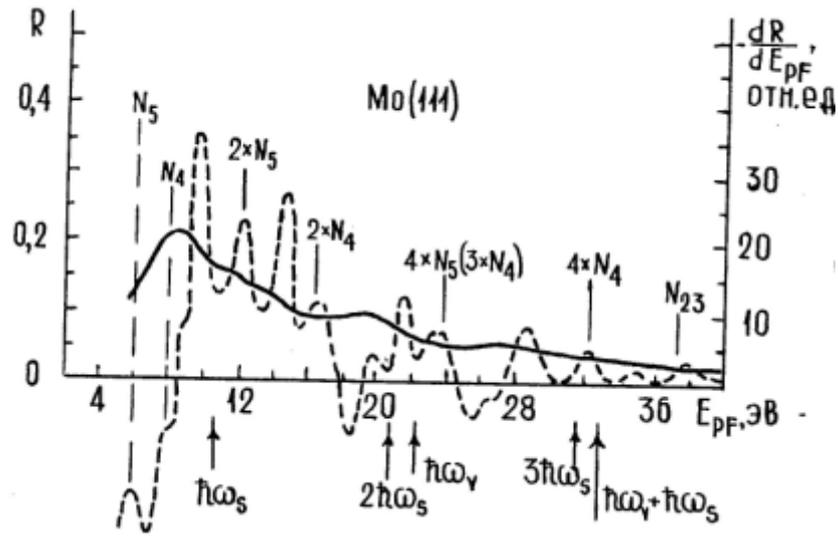


Рис. 1. Зависимости R (сплошные кривые) и dR/dE_{pF} (пунктирные кривые) от E_{pF} для Мо (111).

Изучение энергетических зависимостей dR/dE_{pF} для Мо (111), легированного ионами $Va^+cE_0 = 0,5; 3$ и 8 кэВ показали, что на дифференциальных кривых упруго отраженных электронов при низких энергиях легирования ($E_0 = 0,5$ кэВ) доминируют барьерные особенности, при высоких энергиях ионов ($E_0 \geq 3$ кэВ) наблюдаются особенности, характерные как для бария, так и для молибдена.

Зависимости $d\delta/dE_{pF}$ от E_{pF} , полученные дифференцированием кривых $\delta(E_{pF})$ для чистого Мо (111) и молибдена, легированного ионами $Va^+cE_0 = 0,5; 3$ и 8 кэВ, представлены на рис. 2. На верхней кривой этого рисунка указаны энергетические положения барьерных особенностей, а на нижней кривой – положения молибденовых особенностей. Сравнения показали, что энергетические положения основных особенностей на кривых $\frac{dR}{dE_{pF}}(E_{pF})$ и $\frac{d\delta}{dE_{pF}}(E_{pF})$ для одного и того же образца совпадают. Это указывает на то, что особенности на этих зависимостях имеют одинаковую природу. Результаты ОЭС показали, что при ионной бомбардировке поверхностная область с толщиной $2 - 5$ нм обогащается атомами Ва. Однако при этом не наблюдается образование интерметаллического соединения между атомами Ва и Мо. Начиная с $D = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приповерхностной области Мо полностью разупорядочиваются.

Изучение зависимости максимального значения коэффициента ВЭЭ σ_m от дозы облучения показали, что при низких энергиях ($E_0 = 0,5 - 5$ кэВ) и высоких дозах ($D \geq$

$5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$) σ_m увеличивается до 2 и более раз. Этот рост объясняется в основном уменьшением работы выхода поверхности.

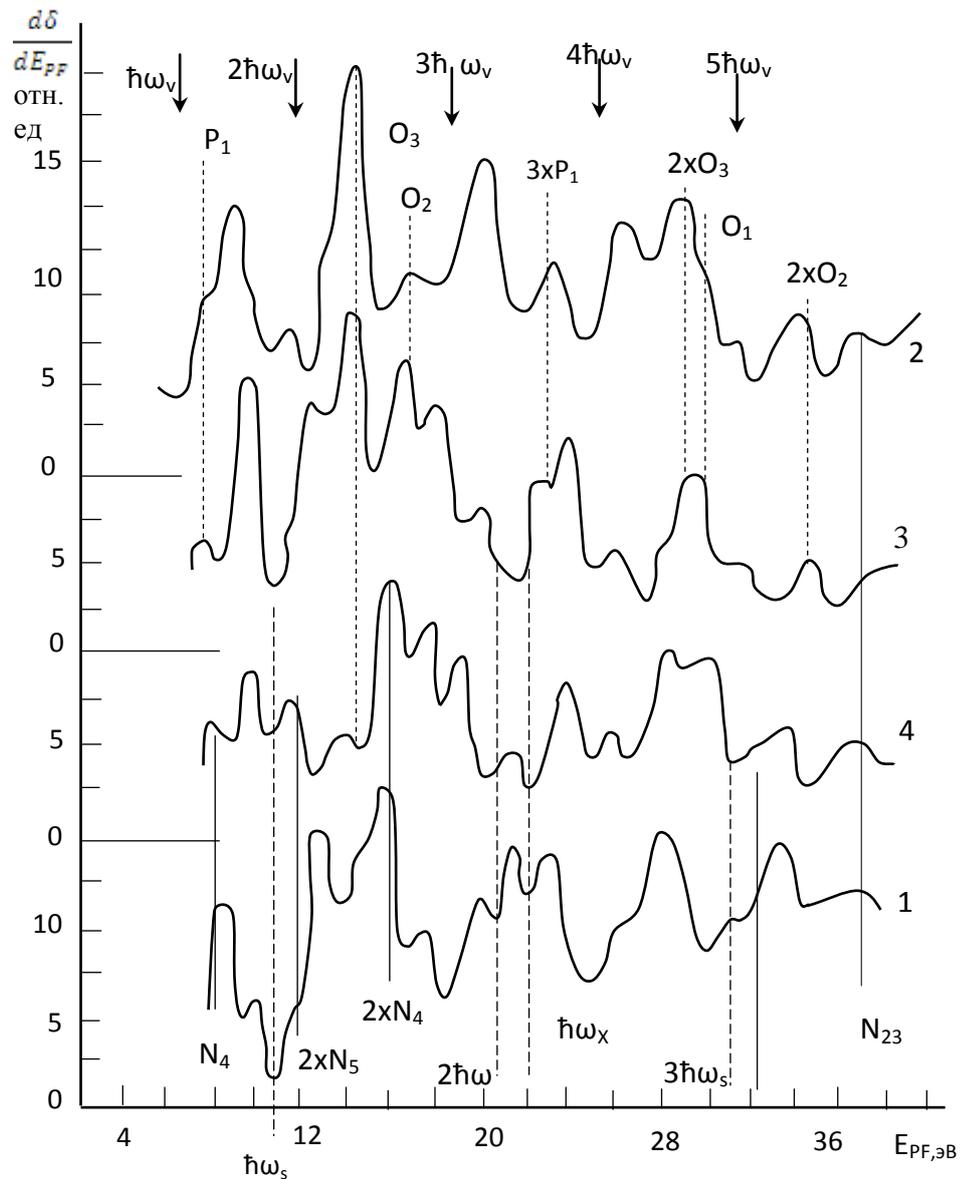


Рис. 2. Зависимость $d\delta/dE_{pF}$ от E_{pF} для Mo (111), легированного ионами Ba^+cE_0 , кэВ: 2 – 0,5; 3 – 3; 4 – 8; 1 – для нелегированного Mo (111).

В случае имплантации Ва в Мо в атмосфере кислорода наблюдается значительное увеличение значений σ_m и уменьшение значений $e\phi$, а также смещение положения первой критической энергии в сторону меньших энергий, а E_{pm} – в сторону больших энергий. Все это, указывает на активацию поверхностного слоя кислородом и возможное увеличение зоны выхода ИВЭ при легировании в атмосфере кислорода.

**ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА НА СОСТАВ И
ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР CoSi₂/Si (111)**
**INFLUENCE OF THE IMPLANTATION OF OXYGEN IONS ON THE
COMPOSITION AND ELECTRONIC PROPERTIES OF HETEROSTRUCTURES
CoSi₂/Si (111) FILMS**

Б.Е. Умирзаков, С.Б. Донаев, М.К. Рузибаева
B.E. Umirzakov, S.B. Donaev, M.K. Ruzibaeva

*Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская 2, Ташкент, Узбекистан. E-mail: sardor.donaev@gmail.com*

Method of implantation ions O₂ in CoSi₂/Si combined with the annealing obtained nanofilms CoSiO and determine the composition and zone-energy parameters. Bandgap of the film amounts to ~ 2.4 eV.

Наноразмерные структуры и пленки с различной шириной запрещенной зоны на основе Si могут применяться при создании различных МДП и ПДП-структур, транзисторов и диодов сверхвысокой частоты, приборов солнечной энергетики и др. В частности, для увеличения КПД солнечных элементов необходимо создавать структуры, которые интенсивно поглощают световое излучение в области энергий от 0,3 – 0,4 эВ до 3,5 – 4 эВ. Ширина запрещенной зоны CoSi₂, составляет 0,5 – 0,7 эВ, кремния – 1,1 эВ, окиси кремния ≈ 8,5 эВ, а нитрида кремния – 4,5 эВ. Изменяя химический состав силицидов металлов можно уменьшить ширину запрещенной зоны до 0,2 – 0,3 эВ [1, 2]. Структуры на основе Si дают большой КПД в области энергий от 1,1 до 2 эВ. Поэтому имеются проблемы создания наноструктур с шириной запрещенной зоны ~ 2 – 2,5 эВ.

В работах [3-7] показано, что проведение твердофазной эпитаксии Co на окисленной поверхности Si(100)2x1 способствует формированию более совершенных эпитаксиальных пленок CoSi₂. Механизм протекающих процессов раскрыт в работах [7 - 10], в которых обнаружено, что при нанесении атомов кобальта на поверхность Si(100)2x1, окисленную *insitu*, атомы металла проникают под окисной слой уже при комнатной температуре. Результатом этого эффекта является образование на границе раздела между окисным слоем и кремнием трехкомпонентной интерфейсной фазы Co – Si – O и последующее формирование под ней слоя твердого раствора Co – Si.

Однако, до настоящего времени не проводились исследования, направленные на получение пленок типа Co – Si – O, следовательно, не изучены их стехиометрический состав, кристаллическая и электронная структура.

В данной работе сделана попытка получить трехкомпонентные соединения в поверхностных слоях CoSi_2 путем имплантации ионов O_2^+ . В основном использованы МЛЭ-пленки CoSi_2/Si (111) и CoSi_2/Si (100) с $\theta = 1000$ монослоев. Энергия ионов O_2^+ варьировалась в пределах $E_0 = 1 - 5$ кэВ. Для получения сплошных пленок имплантация проводилась при дозе $D \geq D_{\text{нас}} \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Анализ спектров ОЭС и ВИМС показал, что после ионной имплантации в приповерхностной области содержатся соединения типа $\text{Co} - \text{Si}$, $\text{Co} - \text{O}$, $\text{Si} - \text{O}$, $\text{Co} - \text{Si} - \text{O}$, а также несвязанные атомы Co , Si и O . Только после прогрева при $T \approx 900 \text{ K}$ образуется трехкомпонентная поликристаллическая пленка типа CoSiO , состоящая из отдельных блоков с размерами $20 - 50 \text{ нм}$ (рис. 1).

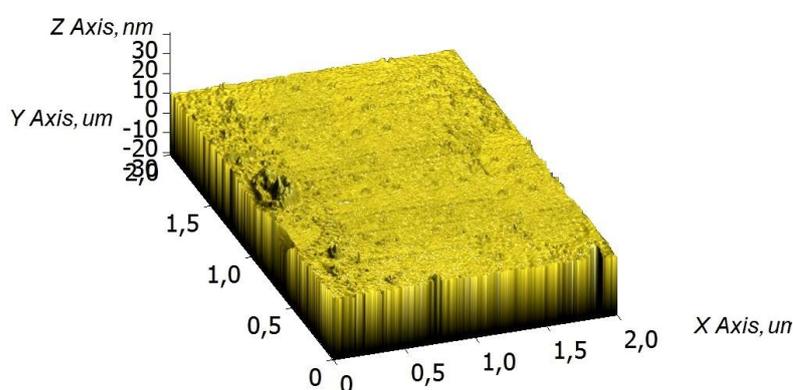


Рис. 1. АСМ-изображения пленки $\text{CoSiO}/\text{CoSi}_2$ (100).

Между блоками имеются нанопоры с диаметрами $10 - 20 \text{ нм}$ и глубиной $40 - 50 \text{ \AA}$. На рис. 2 приведены концентрационные профили распределения атомов O , Si и Co , полученные после прогрева при $T \approx 900 \text{ K}$ пленки CoSi_2/Si (111), имплантированной ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Видно, что в поверхностном слое концентрации атомов этих элементов мало отличаются друг от друга и лежат в пределах $\sim 30 - 38 \text{ ат.}\%$. То есть можно полагать, что при этом образуется тонкая пленка ($d \approx 35 \text{ \AA}$) с примерным составом CoSiO . В области $d \approx 40 - 80 \text{ \AA}$ концентрации Co и Si увеличиваются, а O – уменьшается.

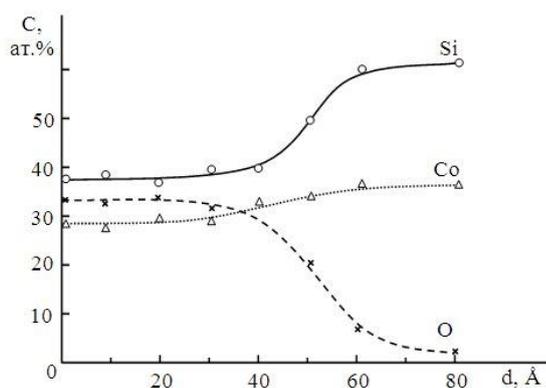


Рис. 2. Концентрационные профили распределения атомов Si, Co, O по глубине системы CoSiO/CoSi₂

При $d \approx 80 \text{ \AA}$ $C_{Si} \approx 64 - 66 \text{ ат.}\%$, $C_{Co} \approx 30 - 35 \text{ ат.}\%$, $C_O \approx 1 - 2 \text{ ат.}\%$. Следовательно, можно полагать, что при $d \geq 75 - 80 \text{ \AA}$ стехиометрический состав пленки CoSi₂ практически не изменяется. На рис. 3 приведена начальная часть зависимости $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ для пленки CoSiO/CoSi₂ (111). Видно, что в этих зависимостях обнаруживается ряд явно выраженных особенностей. Известно [11], что эти особенности возникают вследствие возбуждения междузонных электронных переходов и плазменных колебаний валентных электронов различной частоты.

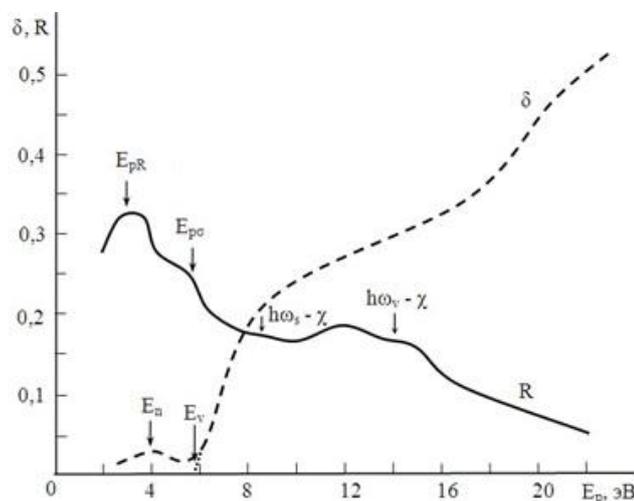


Рис. 3. Зависимости $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ для пленки CoSiO/CoSi₂(111) с толщиной 35 – 40 Å.

Имеется связь структуры, хода зависимостей $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ с зонным строением полупроводников и диэлектриков. Начальное замедления резкого роста R обусловлено переходом электронов из потолка валентной зоны E_V в дно зоны проводимости E_C , т.е. $E_{pR} = E_V - E_C = E_g = 2,4 \text{ эВ}$. Значение $E_{p\delta}$ соответствует переходу электронов из E_V в E_B (т.е. в вакуум). Видно, что $E_{p\delta} = \Phi = E_V = 5,9 \text{ эВ}$. При этом наблюдается резкий начальный рост δ . Значение сродства к электрону $\chi = E_{p\delta} - E_{pR} = 3,5 \text{ эВ}$. Особенность,

наблюдаемая при $E_p = E_n$ может быть обусловлена эмиссией электронов из примесных уровней. При энергиях $E_p = 8,5$ и $13,6$ эВ обнаруживаются пологие участки, что объясняется резонансным упругим рассеянием медленных электронов на плазмонах. Действительно с учетом χ эти энергии соответствуют возбуждению плазменных колебаний в пленке CoSiO: $\hbar\omega_s = 12$ эВ и $\hbar\omega_v = 17$ эВ.

Таким образом, впервые имплантацией ионов O_2^+ в пленку CoSi₂/Si получены и изучены состав, структура и свойства нанопленочных структур CoSiO/CoSi₂. В частности установлено, что ширина запрещенной зоны CoSiO составляет $E_g = 2,4$ эВ, а энергия плазменных колебаний: $\hbar\omega_s = 12$ эВ, $\hbar\omega_v = 17$ эВ. Построена зонно-энергетическая диаграмма трехслойной системы CoSiO/CoSi₂/Si (111).

1. Болтаев Х.Х., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 1. С. 24.
2. Донаев С.Б., Ташатов А.К., Умирзаков Б.Е. Журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», 2015(4), с. 95–98.
3. Tung R. T. Appl. Phys. Lett. 68, p.3461-3463 (1996); <http://dx.doi.org/10.1063/1.115793>.
4. Tung R. T. Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol.36., P.1., N.3B, p.1650-1653.
5. Hayashi Y., Yoshinaga M., Ikeda H., et al. V. 438, Issues 1–3, 1999, P. 116–122.
6. Takahashi F., Irie T., Shi J., Hashimoto M. Appl. Surf. Sci. V. 169–170, 2001, P. 315–319.
7. Гомоюнова М.В., Войстрик Т.Е., Пронин И.И. Взаимодействие атомов кобальта с окисленной поверхностью Si(111)7x7 // ЖТФ, 2009, т.79, Вып.5, С.150-154.
8. Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Гааль Н.Р. // Письма в ЖТФ, 2004, т.30, Вып. 20. С.17-24.
9. Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е. и др. // ФТТ. 2006. т.47. С.1901-1906.
10. Gomyunova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E. et al. // Surf. Sci. 2006. Vol. 600. P. 2449-2456.
11. Бажанова Н.П., Кораблев В.В., Кудинов Ю.А. Актуальные вопросы вторично-эмиссионной спектроскопии. Учебное пособие. – Л.: ЛПИ, 1985. – 88 с.

**РОЛЬ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В СКРИНИНГЕ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ (ВПЯМ)
ДЛЯ ИМПЛАНТОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ**

**THE ROLE OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IN THE SCREENING OF
HIGHLY POROUS HONEYCOMB MATERIALS (HPHM) INTENDED FOR
IMPLANTOLOGY**

А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, И.Г. Григоров, Н.А. Сабирзянов
A.G. Shirokova, E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.G. Grigоров, N.A. Sabirzyanov

*Лаборатория химии гетерогенных процессов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
ул. Первомайская, д. 91, г. Екатеринбург, Россия, chemi4@rambler.ru*

SEM-images of highly porous honeycomb materials (HPHM) with a HAP-coating applied in various ways were obtained. The prospect of the use of these materials for implants was appreciated. Shown the usefulness of computer 3D-microscopy as a nondestructive method of imaging a three-dimensional microstructure for screening HPHM with the potential of implant properties.

Одно из важнейших направлений неорганического материаловедения – создание биоактивных материалов для нужд имплантологии. Восстановительная хирургия, решающая задачу лечения и замены костной ткани, на разных этапах своего развития использовала разнообразные материалы. В настоящее время сформулированы требования, которым они должны отвечать, и определены подходы, обеспечивающие успешное решение этой проблемы. Объективная оценка материалов, нашедших себе применение в костнозаместительной хирургии, позволяет поставить на первое место биоактивные композиты, представляющие собой металлическую матрицу, покрытую слоем биоактивного материала во избежание контакта металла с организмом и приданию имплантату остеокондуктивных свойств. Последние определяются наличием системы микропор различной структуры размером не менее 100 мкм [1].

Так как взаимодействие организма с имплантатом происходит через поверхность, то именно ее параметры являются определяющими возможность использования его в медицинской практике. В установлении морфологии и топографии имплантируемых биоматериалов неопределима роль сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В представленной работе в качестве металлической основы имплантата были выбраны компактный и пористый титан, никелид титана [2], а в качестве биоактивного покрытия – суспензия гидроксиапатита (ГАП) [3], являющегося основным

компонентом минеральной составляющей кости. Для получения никелида титана пористый никель со средним размером пор 200 мкм покрывали слоем титана методом ионно-плазменного напыления [2]. С помощью электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов было установлено, что титан в условиях эксперимента покрывает поверхность трехмерной структуры никеля полностью с последующей диффузией титана по всей толщине никелевого каркаса с образованием приповерхностных слоев биметаллического соединения титана и никеля (рис.1).

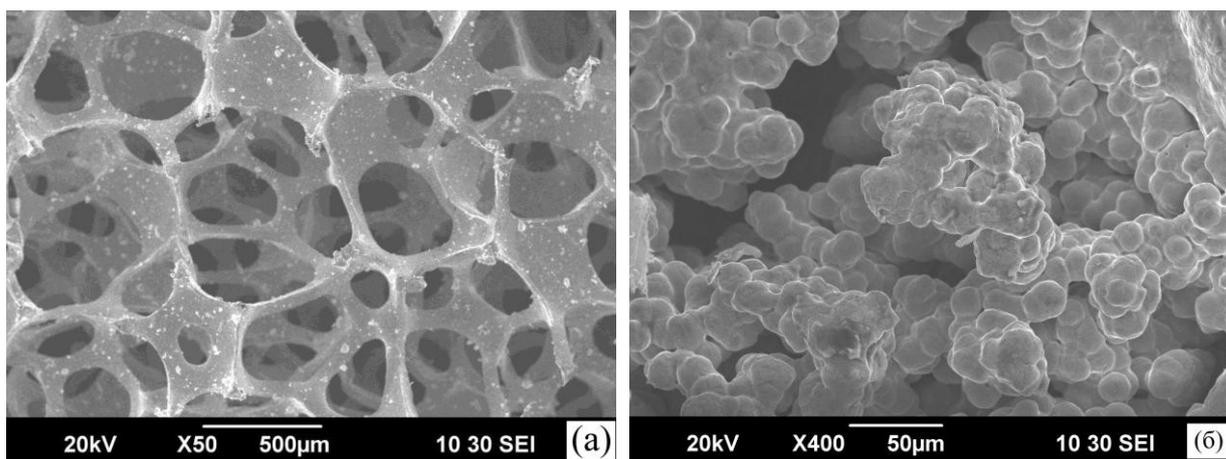


Рис. 1. СЭМ-изображения ВПЯМ из Ni (а) и Ni, покрытого Ti (б)

Титан так же, как и его никелид, является биоинертным и прочным материалом. Полученные на их основе образцы изучались методом электронной микроскопии с целью установления наиболее эффективного способа нанесения ГАП-покрытия и максимально пригодного для сорбции материала металлической матрицы. Сравнение СЭМ-изображений образцов после апробации трех методов нанесения (1 - вакуумное импрегнирование, 2 - вакуумное импрегнирование с последующим центрифугированием, 3- ультразвуковая обработка) позволяет выбрать первый, как наиболее эффективный вне зависимости от природы металла (рис. 2). Титановый каркас с 45% пористостью, как наилучший по сорбционной способности. В данном случае было получено равномерное микрошероховатое покрытие, а судя по адгезионным характеристикам – и прочное [4].

Наихудшим в ходе исследований зарекомендовал себя компактный титан, хотя и с толстым слоем покрытия, но самопроизвольно разрушающимся на отдельных участках поверхности уже в процессе нанесения. Необходимо отметить, что ультразвуковая обработка также приводит к быстрому росту толщины покрытия у всех образцов, что

влечет за собой возникновение внутренних напряжений, и в конечном итоге – к его растрескиванию и отслаиванию (рис. 3).

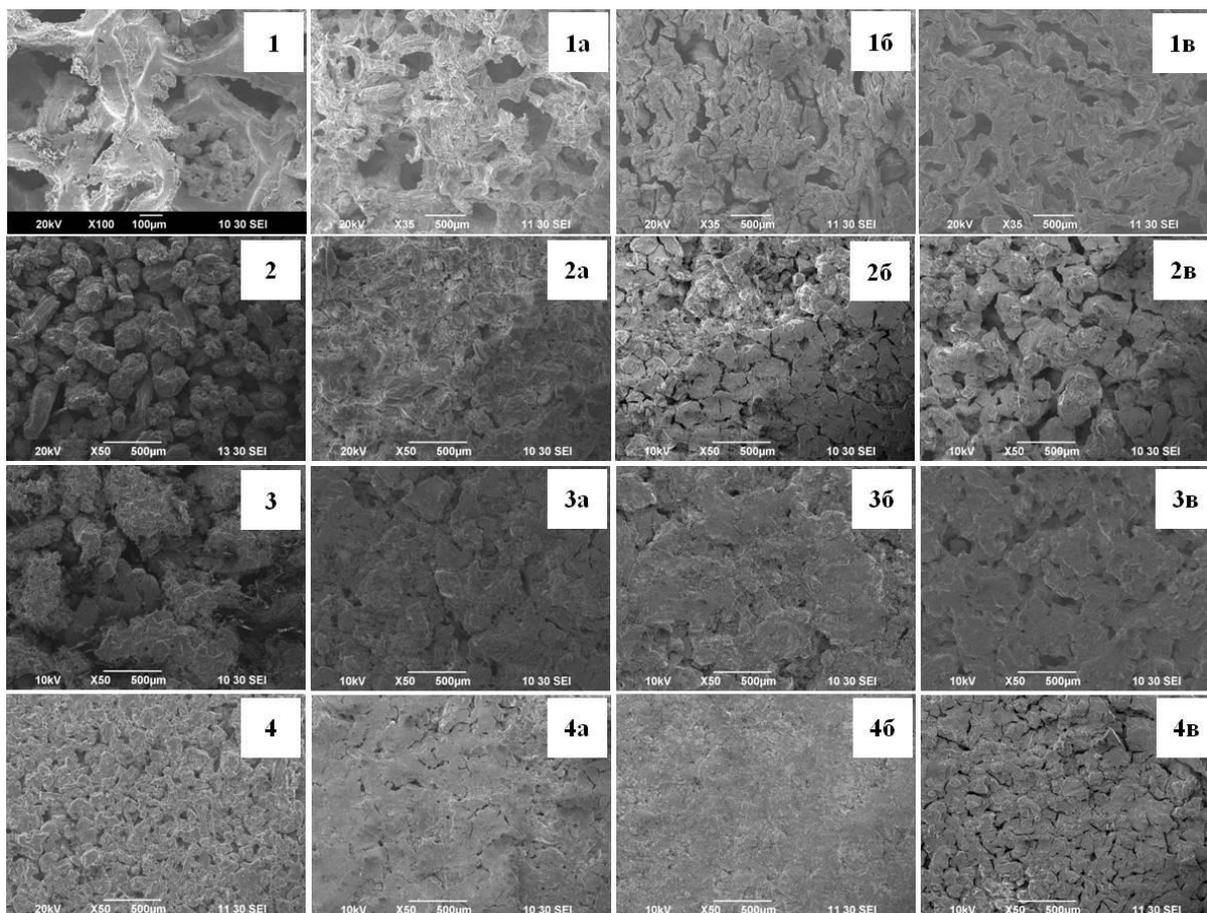


Рис. 2. Микрофотографии исследуемых образцов:

1. NiTi – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3;
2. Ti (45%) – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3;
3. Ti (40%) – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3;
4. Ti (28%) – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3

Выявлены также дефекты покрытия и при нанесении его по способу 2, приводящие к шелушению биоактивного слоя на микроучастках поверхности. Пористость титана 28% тоже не позволяет получить качественное покрытие, поскольку ГАП-слой формируется только на поверхности металла, а снижение открытой пористости приводит к невозможности проникновения суспензии внутрь образца и образования биоактивной трехмерной пористой структуры.

Выводы, сделанные на основании СЭМ-изображений, подтверждены данными денсиметрического исследования [5]. 3D-изображение сформировано из 2D с использованием функции 2/3 (Create 3D by 2D) программы ScanMaster, управляющей работой сканирующего зондового микроскопа CMM-200 AT [6].

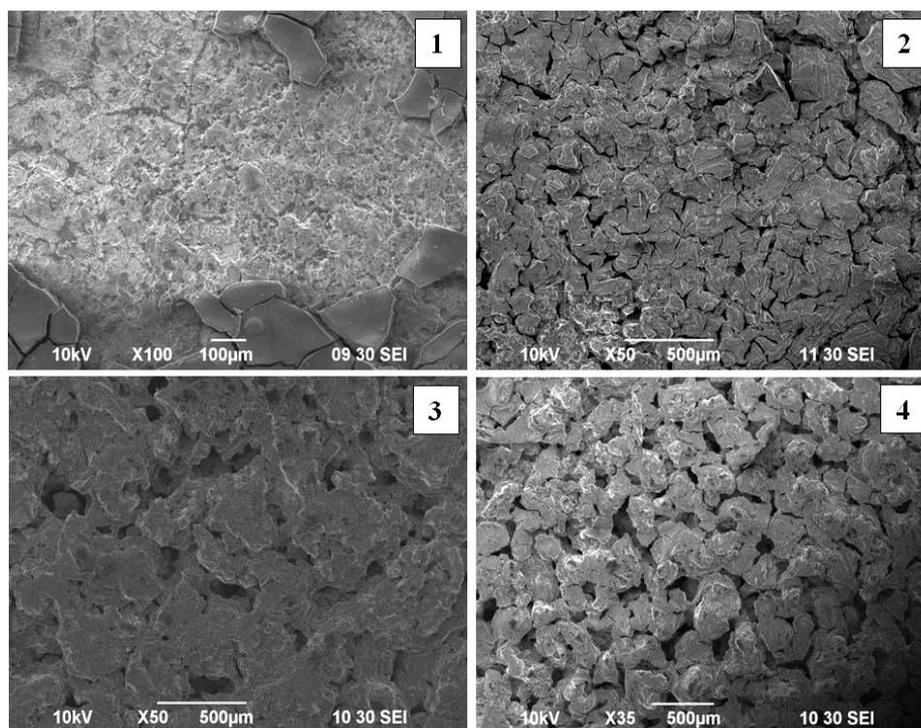


Рис. 3. Микрофотографии покрытия, нанесенного ультразвуковой пропиткой титановой матрицы в суспензии ГАП: 1 – компактный титан; 2 – пористый титан (28%); 3 – пористый титан (40%); 4 – пористый титан (45%)

Компьютерные 3D-микроскопии и микрофотография, являясь неразрушающими методами визуализации трехмерной, в том числе и внутренней, микроструктуры объектов могут быть полезны для скрининга ВПЯМ с потенциальными имплантологическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-29-04868.

1. В.И.Путляев, П.В.Евдокимов, Т.В.Сафронова, Н.К.Орлов, П.А.Милькин. Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Т.2 (2016), 56.
2. С.В.Борисов, Е.А.Богданова, И.Г.Григоров, А.Н.Ермаков, В.Л.Кожевников, С.В.Смирнов, О.П.Шепатковский, А.Г.Широкова. Патент РФ №2541171, 2014.
3. Н.А.Сабирзянов, Е.А.Богданова, Т.Г.Хонина. Патент РФ №2406693, 2010.
4. И.Г.Григоров, А.Г.Широкова, Е.А.Богданова, В.М.Скачков, О.В.Скачкова, Н.А.Сабирзянов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, Вып. 8(2016), 105.
5. А.Г.Широкова, Е.А.Богданова, В.М.Скачков, Л.А.Пасечник, С.В.Борисов, Н.А.Сабирзянов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. Т.11(1) (2017), 55.
6. И.Г.Григоров, А.Г.Широкова, Е.А.Богданова, В.М.Скачков, С.В.Борисов, Н.А.Сабирзянов. Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». 2015, 76.

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CaF₂(111) С
НАНОРАЗМЕРНЫМИ ФАЗАМИ Ca**
**ELECTRONIC STRUCTURE OF MONOCRYSTALLINE CaF₂ (111) WITH NANOSIZE
PHASES Ca**

Ё.С.Эргашов, Б.Е.Умирзаков, Б.Д.Донаев
Y.S. Ergashov, B.E. Umirzakov, B.D.Donaev

Ташкентский государственный технический университет
Узбекистан, 100095, Ташкент, ул. Университетская 2, тел.: (+998 71) 246-65-50, e-mail:
[*yergashev@rambler.ru*](mailto:yergashev@rambler.ru)

By method of bombarding Ar⁺ ions on the surface of CaF₂ obtained nanophases and nanofilms of Ca. The formation of nanosized phases was accompanied with a change in the composition and structure of sites CaF₂ located between the phases. This change led to a narrowing of the band gap of CaF₂ to 7.5-8 eV.

В настоящее время хорошо изучены состав, структура и электронные свойства нанопленочных гетероструктур типа CoSi₂/Si, Si/CaF₂, CaF₂/Si, SiO₂/Si [1-6]. На их основе можно получить МДП- и ПДП структур, барьерных слоев и контактов на поверхности полупроводников и диэлектриков [6,7]. Однако до сих пор малоизученным является физические свойства поверхности диэлектрических образцов с нанокристаллами металлов и полупроводников. Данная работа посвящена изучению влияния формирования наноразмерных фаз и пленок Ca на состав и электронную структуру поверхности монокристалла CaF₂(111).

Наноразмерные фазы Ca получены в условиях сверхвысокого вакуума методом бомбардировки CaF₂(111) ионами Ar⁺ в сочетании с прогревом. Состав и электронная свойства полученных структур исследовались с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), спектроскопии упруго-отраженных электронов (СУОЭ) и путем снятия энергетических зависимостей интенсивности *I* проходящего света через образец. Энергия фотонов *hν* изменялась в пределах 0.6 – 6.0 эВ ($\lambda \approx 2000-190$ нм). Профили распределения атомов по глубине определялись методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ar⁺.

Динамика изменения кривой энергетического распределения фотоэлектронов для CaF₂, облученного ионами Ar⁺ с E₀=1 кэВ с разными дозами приведена на рис.1. ФЭС сняты при $h\nu \approx 21,2$ эВ. Видно, что на спектре «чистого» CaF₂ начальный резкий рост фотоэлектронов начинается с 12,2 -12,3 эВ, что обусловлено выходом электронов из потолка валентной зоны E_v в вакуум. Площадь под кривой энергетического распределения пропорционально квантовому выходу фотоэлектронов. Экстраполяция

этой части кривой к оси $E_{\text{фз}}$, дает значения $\sim 12,1$ эВ. $E_{\text{фз}}$ – энергия фотоэлектронов. Для CaF_2 значения сродство к электрону (ширина зоны проводимости) $\chi \sim 0,1$ эВ поэтому можно полагать что ширина его запрещенной зоны E_g составляет ~ 12 эВ. В начальной части спектра при энергиях 4 и 7,5 эВ обнаруживаются весьма мало интенсивные особенности. Особенность при $E_{\text{фз}} \approx 7,5$ эВ может быть обусловлен наличием на узлах решетки некоторого количества Ca, не связанного с фтором, а возникновение особенности при $h\nu = 4$ эВ, по видимому связано с наличием поверхностных состояний.

Бомбардировка CaF_2 ионами Ar^+ в зависимости от дозы ионов приводит к изменению состава и электронную структуру его поверхностных слоев. До дозы $D = 10^{13}$ см^{-2} не происходит заметное изменение структуры кривой $I(h\nu)$.

Увеличение дозы до $D = 5 \cdot 10^{14}$ см^{-2} приводит к уширенному КЭР, уменьшению интенсивности основного максимума ($E_{\text{фз}} \approx 14$ эВ) и квантовая выхода фотоэлектронов, а также смещению начало спектра (края валентной зоны E_V) в сторону меньших энергии. При этом амплитуда пика при $E_{\text{фз}} \approx 7,5$ эВ немного увеличивается, а особенно в области ~ 4 эВ сглаживается. При этом экстраполяция начальной части кривой к оси $E_{\text{фз}}$ дает значения $\sim 10,8$ эВ, т.е. ширина запрещенной зоны CaF_2 уменьшается на $1,1 \div 1,2$ эВ. При $D = 5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} площадь под кривой в области основного максимума уменьшается примерно в 3 раза, квантовой выход фотоэлектронов – более 2 раза, а значение E_g – на 4,5 эВ. При этом интенсивности пика в области 7,5-8 эВ увеличивается 6-7 раза. При $D = 5 \cdot 10^{16}$ см^{-2} структура фотоэлектронного спектра характерная для диэлектрика CaF_2 полностью переходит структуру характерную металла – кальция.

На рис.2 приведена зависимость интенсивности света проходящего света от энергии фотонов в области 0,2-6 эВ для монокристаллического образца $\text{CaF}_2(111)$, облученного ионами Ar^+ с $E_0 = 1$ кэВ разными дозами. Видно, что в случае «чистого» и ионно-облученного CaF_2 при увеличении $h\nu$ от 0,2 эВ до 6 эВ значение I медленно уменьшается. При этом значение I ионно-облученного CaF_2 во всей исследованной области $h\nu$ меньше чем I чистого CaF_2 . При дозе $D = 5 \cdot 10^{14}$ см^{-2} уменьшение I в среднем составляет 20-25%, при $D = 10^{15}$ см^{-2} среднее значение I уменьшается на 35-40%, а при $D = 5 \cdot 10^{15}$ см^{-2} интенсивность света уменьшается в 5-6 раз. После бомбардировки с дозой $D = 5 \cdot 10^{16}$ см^{-2} через пленки CaF_2 в исследуемой области $h\nu = 0,6-6$ эВ практически не проходит свет.

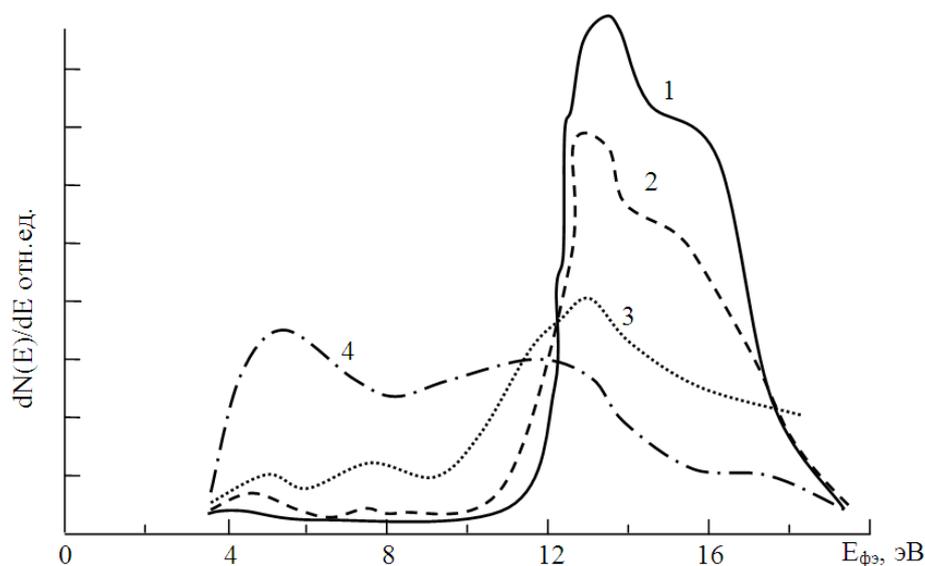


Рис.1. Фотоэлектронные спектры CaF₂(111), облученного ионами Ar⁺ с E₀=1 кэВ при D, см⁻² 1 - 0, 2 - 5·10¹⁴, 3 - 5·10¹⁵, 4 - 5·10¹⁶

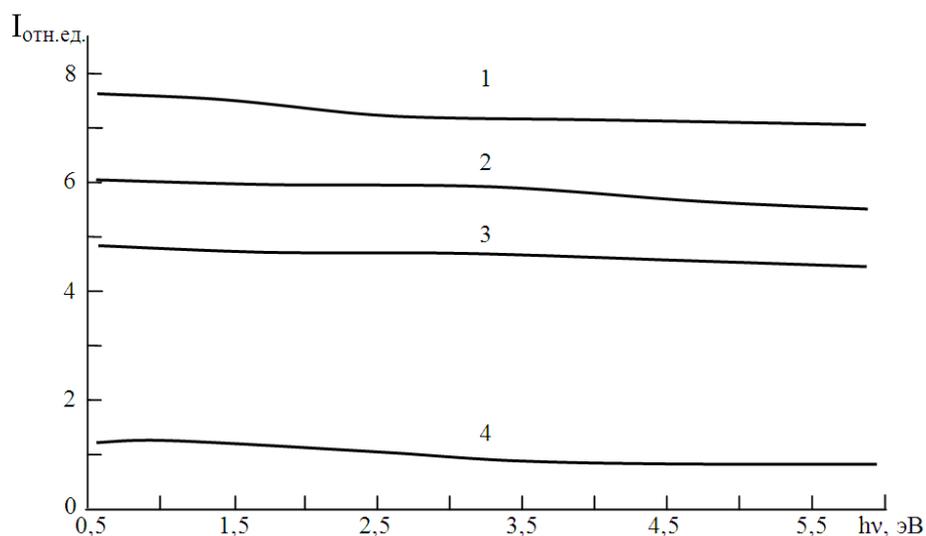


Рис.2. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для CaF₂, облученного ионами Ar⁺ с E₀=1 кэВ при D, см⁻² 1 - 0, 2 - 5·10¹⁴, 3 - 10¹⁵, 4 - 5·10¹⁵

Теперь переходим к обсуждению полученных результатов.

Ранее нами [8] показано, что при низких дозах ионов Ar⁺ на поверхности CaF₂ появляются отдельные кластерные фазы, обогащенные атомами Ca. С ростом дозы ионов размеры этих фаз увеличивается и при D=10¹⁵ см⁻² составляет ~30-40 нм. При D>10¹⁶ см⁻² происходит перекрывание границ отдельных фаз и вся поверхность покрывается атомами Ca с толщиной d~10-15Å. Поэтому изменения структуры кривой УФЭС, уменьшение квантового выхода фотоэлектронов и интенсивности проходящего света с ростом дозы ионов объясняется увеличением размеров кластерных фаз Ca (рис.1). По-видимому,

образования этих фаз сопровождаются с некоторым увеличением концентрации Ca и не в облученных участках поверхностных слоев CaF₂. Это приводит к увеличению интенсивности пика Ca при $h\nu=7-7,5$ эВ, смещению начальной части КЭР CaF₂ в сторону меньших E_{фэ}. Эти изменения связано с образованием различных дефектных уровней вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. При $D \geq 5 \cdot 10^{15}$ см⁻² концентрация этих уровней резко увеличивается и формируется узкие примесные зоны, которые сливаются с зонами проводимости и валентной зоны. Следовательно, ширина запрещенной зоны уменьшается. В частности при $D=5 \cdot 10^{15}$ см⁻² интенсивности проходящего света составляла ~70-80%, а значение E_g ~7,5 эВ. Можно полагать, что при этом ~80% поверхности CaF₂ покрывается атомами Ca, а необлученных участках CaF₂ образуется примесных зоны с шириной ~4-4,5 эВ. Начиная с $D=4 \cdot 10^{16}$ см⁻² свет практически не проходит через CaF₂, т.е. поверхность полностью покрывается атомами Ca.

Таким образом, в результате бомбардировки CaF₂ ионами Ar⁺ в зависимости от дозы облучения происходит изменение электронной структуры поверхностных слоев исходного образца. Эти изменения объясняется как образованием нанокластерных фаз Ca, в облученных участках CaF₂, так и изменением состава и структуры межфазных (необлученных) участков.

1. М.В.Гомоюнова, И.И.Пронин, Н.Р.Галль, С.Л.Молодцов, Д.В.Вялых. Фотоэлектронные Si 2p-спектры сверхтонких слоев CoSi₂, сформированных на поверхности Si(100)2x1. ФТТ, 2003, том 45, вып.8, стр.1519-1522
2. Б.Б. Кричевцов, С.В.Гастев, Д.С.Ильющенков, А.К.Кавеев, Н.С.Соколов. Магнитные свойства массивов наночастиц кобальта на поверхности CaF₂(110)/Si(001). ФТТ, 2009, том 51, вып.1, стр.109-117.
3. Ю.А.Берашевич, А.Л.Данилюк, В.Е.Барисенко. Резонансной перенос носителей заряда через ловушечные состояния в диэлектрике в периодических наноструктурах Si/CaF₂. ФТП, 2002, том. 36, вып.6, стр.718-723.
4. С.М.Сутурин, А.Г.Банщков, Н.С.Соколов, С.Е.Тягинов, М.И.Векслер. статистические вольтамперные характеристики туннельных МДП структур Au/CaF₂/n-Si(111). ФТП, 2008, том 42, вып.11, стр.1333-1338.
5. В.Е.Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, M.K. Ruzibaeva, F.G. Djurabekova, S.B. Donaev. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 326 (2014), p. 322–325
6. C.G.Smith. Rep.Prog.Phys.,59,235 (1994).
7. Bei Li, Jiandin Liu. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084905.
8. Donaev S.B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Phys. Status Solidi C 12. No. 1–2. 2015. P. 89 – 93.

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ MgO
С НАНОФАЗАМИ Mg**
ELECTRON STRUCTURE OF MgO MONOCRYSTALS WITH Mg NANOPHASES

М.Б. Юсупджанова, А.Н. Ураков, Д.А. Ташмухамедова

M.B. Yusupdjanova, A.N. Urakov, D.A. Tashmukhamedova

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул.

Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: ftmet@rambler.ru

By method of bombardment by ions Ar^+ on surface MgO/Mg are obtained nanofilms Mg with thickness 1 – 2 nanometers. The electron structure and morphology of a surface of investigated films are studied.

Создание наноразмерных структур с новыми физическими свойствами на основе диэлектрических пленок является одной из основных задач современной микро-, опто- и наноэлектроники. В частности, пленки MgO характеризуются высокой энергией связи, что определяет её химическую устойчивость и широкую запрещенную зону. Эти пленки в сочетании с металлическими и полупроводниковыми пленками используются в создании уникальных электронных приборов. Кроме того, MgO является одним из компонентов первой стенки термоядерных реакторов. Однако электронная структура системы MgO с нанокристаллами Mg и ее зависимость от размеров нанокристаллических фаз до конца не изучены.

Данная работа посвящена изучению состава, структуры и электронных свойств наноразмерных структур, образующихся в поверхностном слое MgO при бомбардировке ионами Ar^+ .

В работе использованы как монокристаллические, так и аморфные пленки MgO. Основные исследования проводились в аморфных пленках, полученных методом плазменного напыления на никелевую подложку. Толщина пленок составляла 150–200Å.

Ионная бомбардировка, исследования состава, профилей распределения атомов по глубине и электронной структуры проводились в одном и том же сверхвысоковакуумном приборе, состоящем из двух смежных камер. Принцип получения ионов Ar^+ основан на ионизации атомов (молекул) при столкновении их с быстрыми электронами. Аргон в прибор напускался через цельнометаллический

натекатель. Ионный источник работал при давлении аргона $\sim 10^{-2}$ Па, при этом в измерительной части прибора давление не превышало $\sim 10^{-6}$ Па. Плотность тока ионов на мишень составляла $(1 - 10) \cdot 10^{-6}$ А/см². Диаметр пучка ионов в мишени лежал в пределах 1.5 – 2 мм. Перед ионной имплантацией поверхность MgO очищались прогревом до $T = 800$ К в течении ~ 10 часов и кратковременным (импульсным) прогревом до $T = 1200$ К.

Совместный анализ результатов ОЭС и ХПЭ показали, что при бомбардировке MgO ионами Ag^+ происходит разложение связи Mg – O и на поверхности появляются атомы Mg. Уже при $D = 10^{15}$ см⁻² формируются кластерные участки магния, которые образуют связи типа Mg – Mg, а атомы (молекулы) кислорода из этих участков практически полностью распыляются. С дальнейшим ростом дозы облучения наблюдается уменьшение интенсивности пиков $\hbar\omega_v$ и $\hbar\omega_o$ окиси магния, появление и увеличение интенсивности пиков плазменных колебаний характерных для Mg. Увеличение последних эквивалентно увеличению поверхностной концентрации Mg. Эти изменения происходят до $D = (4 - 6) \cdot 10^{16}$ см⁻². Дальнейшее увеличение D не приводит к заметному изменению спектра ХПЭ. Как видно из РЭМ и АСМ-изображений поверхности, приведенных на рис. 1. а и б, при $D = 10^{15}$ см⁻² поверхностные размеры кластерных участков Mg составляют 50 – 100 нм (рис. 1, а), а их высота – 20 - 25 нм (рис. 1, б). С ростом дозы облучения поверхностные размеры этих участков увеличиваются и при $D = 6 \cdot 10^{16}$ см⁻² поверхность MgO полностью покрывается атомами Mg. При этом поверхность становится более гладкой и ее шероховатость не превышает 0,5 – 1 нм.

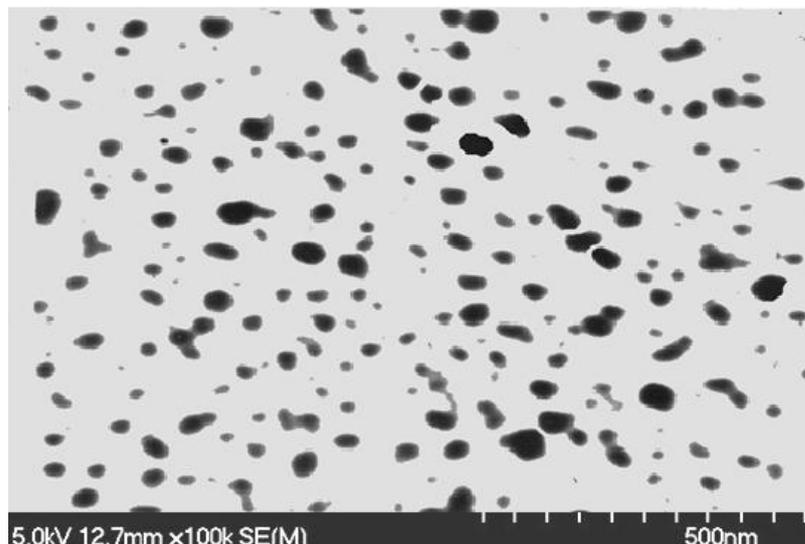
Методом УФЭС определены параметры энергетических зон MgO и нанопленки Mg (таблица 1): E_v – потолок валентной зоны, E_F – положение уровня Ферми, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – сродство к электрону.

Таблица 1.

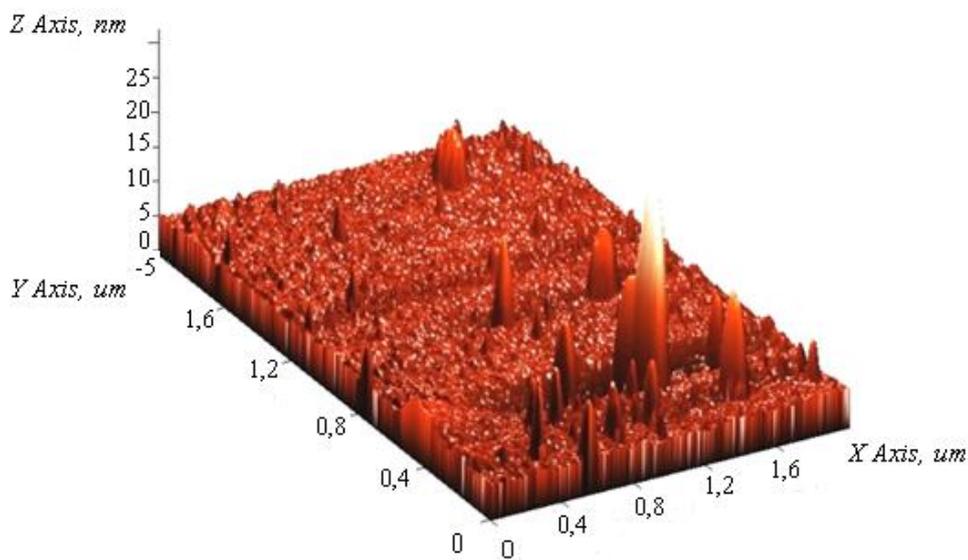
Пленки	Толщина, Å	E_v , эВ	E_F , эВ	E_g , эВ	χ , эВ
Mg	15 – 20	2,6	2,6	0	2,6
MgO	200	8,2	2,8	7,2	1,0

Увеличивая энергию ионов до 5 кэВ можно увеличить толщину пленки Mg до 15 – 20 Å. Дальнейшее увеличение энергии ионов приводит к интенсивной десорбции Mg

с поверхностных слоев. Изменяя угол падения бомбардирующих ионов можно в определенных пределах регулировать эффективности распыления кислорода и толщину пленки магния. Анализ показывает, что для получения однородных пленок Mg наиболее оптимальными режимами ионной имплантации являются: энергия $E_0 = 1 - 5$ кэВ, доза $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, угол падения ионов $\alpha = 0 - 10^\circ$ относительно нормали. Во всех случаях бомбардировки требуется последующий отжиг.



а)



б)

Рис. 1. РЭМ (а) и АСМ (б) - изображения поверхности.

Таким образом, низкоэнергетическая высокодозная бомбардировка ионов Ag^+ в MgO в сочетании с отжигом позволяет создать нанопленочные многослойные структуры типа $\text{Mg} - \text{MgO} - \text{Mg}$.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Секция №3. Эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновского излучения при ионной бомбардировке.....</i>	5
L.Breuer, F.Meinerzhagen, M.Herder, D.Severin, M.Bender, N.Winograd, M.Schleberger and A.Wucher. Mass spectrometry on sputtered neutral material from keV to GeV projectiles.....	7
J.Y.Kim, H.J.Lim, K.W.Jung, <u>DaeWon Moon</u>. Development of ion beam analysis technology from vacuum to ambient.....	13
<u>N.Klingner</u>, R.Heller, G.Hlawacek and S.Facsko. SIMS on smallest scale.....	17
И.А.Афанасьева, В.В. Бобков, В.В. Грицына, Ю.Е.Логачев, А.А.Скрипник, И.И.Оксенюк, Д.И.Шевченко. О формировании частиц в возбужденном состоянии в скрещенных $E \times H$ полях.....	21
<u>R.A.Wilhelm</u>, J.Schwestka, E.Gruber, R.Heller, R.Kozubek, M.Schleberger, S.Facsko, F.Aumayr. Radiative and non-radiative de-excitation of slow highly charged ions transmitted through freestanding single layer graphene.....	24
<u>Ю.В.Петров</u>, А.Э.Аникьева, О.Ф.Вывенко. Особенности вторичной электронной эмиссии из тонких диэлектрических пленок при облучении ионами гелия.....	27
<u>R.A.Rymzhanov</u>, N.A.Medvedev, A.E.Volkov. Excitation of the electronic system of subsurface layers of TiO_2 irradiated with swift heavy ions.....	31
<u>O.Trushin</u>, S.Simakin. Depth profiling of magnetic tunneling junction using ION TOF.....	34
<u>К.А.Tolpin</u>, K.F.Minnebaev, V.E.Yurasova. Secondary emission of neutral and charged particles from intermetallic single-crystal.....	37
R.Mulyukov. Influence of nanostructuring on work function and ion-induced electron emission of metal.....	41
О.Л.Голубев, Н.М.Блашенко. Определение критического расстояния ионизации и зоны ионизации в процессе высокотемпературного полевого испарения молибдена.....	44
<u>А.П.Занина</u>, Л.Г.Карьев, В.А.Федоров. Эмиссия в ионных кристаллах при термоэлектрическом воздействии.....	48
В.А.Литвинов, И.И.Оксенюк, Д.И.Шевченко, В.В.Бобков. Исследование взаимодействия водорода с поверхностью сплава $LaNi_5$ методом ВИМС.....	52
<u>С.Е.Максимов</u>, Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, В.М.Ротштейн. Исследования кластеров Y_n^+ и $Y_nO_m^+$, распыленных ионной бомбардировкой.....	56
<u>И.Е.Митропольский</u>, В.В.Кузьма, В.С.Буксар. Влияние наночастиц Ag на ионно-фотонную эмиссию NaCl при бомбардировке K^+	59
<u>Н.А.Нурматов</u>, И.Х.Хамиджанов. Исследование фотоэмиссионных параметров поверхности ниобия имплантированных низкоэнергетическими ионами гафния.....	63

<u>Д.А.Сафонов</u>, А.С.Яшин, Н.В.Волков. Оптимизация параметров легирования атомами пленок Al, Fe, Mo на поверхности образцов сплавов циркония под облучением пучками ионов аргона.....	67
<u>E.G.Soboleva</u>, M.A.Kuznetsov, V.V.Litvinenko. Process of radiation defects formation in indium phosphide.....	71
Ю.И.Тюрин, Н.Н.Никитенков, В.С.Сыпченко, Ван Яомин, Чжан Хунжу, Л.И.Семкина, Т.И.Сигфуссон. Возбуждение электронных состояний поверхности неметаллов атомами водорода.....	75
<u>R.Khisamov</u>, K.Nazarov, Yu.Yumaguzin and R.Mulyukov. Nanostructured materials as materials for cold cathodes of gas-discharge devices.....	79
<i>Секция №4. Имплантация ионов и модификация поверхности.....</i>	83
J.Kotakoski. Low-energy ion beam manipulation of 2D materials - from implantation to amorphization.....	85
<u>F.Djurabekova</u>, F.Granberg, S.Zhang, K.Nordlund, W.J.Weber, and Y.Zhang. Improved radiation resistance in equiatomic multicomponent single phase alloys.....	89
<u>А.Б.Толстогузов</u>, С.Ф.Белых, Г.П.Гололобов, В.С.Гуров, А.А.Лозован, Д.В. Суворов, А.И. Таганов, D.J. Fu, O.M.N.D.Teodoro. Источники ионов на основе современных ионно-проводящих материалов для аналитического и технологического применения.....	92
<u>K.Lorenz</u>, M.Peres, E.Alves, E.Nogales, B. Méndez, X.Biquard, E.G.Víllora, K.Shimamura. Europium doping of Ga ₂ O ₃ by ion implantation.....	96
<u>K.Moshkunov</u> and A.Delcorte. Large binary clusters for gas cluster ion beams obtained in MD simulations.....	101
<u>J.B.Malherbe</u>, N.G. van der Berg, E.Friedland, C.C.Theron, C.F.Langa, L.D.Sebitla, O.Odutemowo, T.T.Hlatshwayo, L.Prinsloo and E.Wendler. Ion bombardment of glassy carbon.....	104
<u>D.V.Shyrokorad</u>, G.V.Kornich, S.G.Buga. Formation of core-shell bimetal nanostructures under low energy argon cluster bombardment.....	109
<u>С.А.Бедин</u>, Ф.Ф.Махинько, В.В.Овчинников, Н.Н.Герасименко, Д.Л.Загорский. Радиационная стабильность никелевых нанопроволок.....	112
A.Yu.Azarov, and <u>B.G.Svensson</u>. Ion beam modification of wide bandgap semiconductors.....	116
<u>A.I.Titov</u>, P.A.Karaseov, A.I.Struchkov, A.Kumar, R.Singh, D.Kanjilal. Electrical isolation of GaN by 200 MeV Ag ion irradiation.....	120
<u>Б.Е.Умирзаков</u>, Ё.С.Эргашов. Состав, структура и электронные свойства нанопленочной системы SiO ₂ /Si/CoSi ₂ /Si(111).....	124
В.М.Микушкин, В.В.Брызгалов, С.Ю.Никонов, <u>А.П.Солоницына</u>, Д.Е.Марченко. Формирование р-слоя на поверхности GaAs при её очистке ионами Ag ⁺	127
В.М.Микушкин, В.В.Брызгалов, С.Ю.Никонов, <u>А.П.Солоницына</u>, Д.Е.Марченко. Влияние бомбардировки ионами Ag ⁺ на состав слоя собственного оксида GaAs.....	131

<u>ChienHsu Chen, Nai-Hui Chen and Chien-Ping Lee.</u> Magnetoresistance in GaMnAs prepared by Mn ion implantation and helium ion beam induced epitaxial crystallization.....	135
<u>K.-H.Heinig, S.Facsko, K.-H.Stegemann, G.Hlawacek, L.Bischoff, R.Hübner, D.Wolf, H.-J.Engelmann, W.Möller, T.Prüfer, X.Xu, J. von Borany.</u> Ion beam-enabled CMOS-compatible manufacturing of sets operating at room temperature.....	139
<u>А.М.Борисов, В.А.Казаков, Е.С.Машкова, М.А.Овчинников.</u> Закономерности ионно-стимулированной термической графитизации алмаза.....	145
<u>Э.И.Рау, А.А.Татаринцев, Е.Ю.Зыкова, В.В.Хвостов, И.П.Иваненко, А.А.Хайдаров.</u> Сравнение кинетики зарядки диэлектриков, подвергнутых предварительному электронному или ионному воздействию.....	149
<u>С.П.Зимин, И.И.Амиров, Е.С.Горлачев, В.В.Наумов, Е.Абрамов, Р.Н.О.Рарпл.</u> Особенности плазменного наноструктурирования поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при различном соотношении свинец/олово..	154
<u>Л.Е.Агуреев, К.А.Аникин, А.А.Ашмарин, А.В.Виноградов, С.В.Савушкина, А.В.Эпельфельд.</u> Модифицирование поверхности алюминиевого композита плазменным воздействием в электролите.....	158
<u>Н.А.А.Абделбаги, J.B.Malherbe, V.A.Skuratov, E.G.Njoroge, Т.М.Мохлала, М.Мламбо, Т.Т.Хлатшвайо.</u> SHI irradiation enhanced diffusion of silver implanted into polycrystalline SiC.....	162
<u>М.У.А.Исмаил, J.B.Malherbe, Т.Т.Хлатшвайо, E.G.Njoroge, O.S.Odudemowo, E.Wendler.</u> Investigating effect of heat treatment on the diffusion behaviour of xenon implanted in glassy carbon.....	163
<u>M.F.Kenari, O.S.Odudemowo, J.M.Nel, Т.Т.Thulani, J.B.Malherbe, E.Wendler.</u> Diffusion of implanted europium in glassy carbon.....	164
<u>P.Mazarov, L.Bruchhaus, S.Bauerdick, M.Kahl, A.Nadzeyka, R.Jede.</u> Focused ion beam device prototyping employing light and heavy ions.....	165
<u>E.Njoroge, C.Theron, M.Mlambo, Т.Хлатшвайо, V.Skuratov, J.Malherbe.</u> Modification of indium implanted glassy carbon by thermal annealing and SHI irradiation.....	168
<u>O.S.Odudemowo, J.B.Malherbe, C.C.Theron, E.G.Njoroge and E.Wendler.</u> <i>In-situ</i> RBS studies of strontium implanted glassy carbon.....	172
<u>V.V.Privezentsev, O.S.Zilova, A.V.Burmistrov, А.А.Ватраков, М.Ю.Пресняков.</u> Phase transformation in $^{64}Zn^+$ ions and thermal oxidized sapphire.....	174
<u>А.А.Абдувайитов, Х.Х.Болтаев.</u> Изучение состава и профиля распределения атомов полупроводниковой структуры CdS-SnO ₂ - ситалл методом ВИМС.....	178
<u>А.Акилбеков, А.Даулетбекова, Н.Кирилкин, Р.Забелс, М.Бацжуманов, М.Здоровец.</u> Особенности люминесценции F ₂ и F ₃ ⁺ центров в кристаллах LiF, облученных ионами 12 МэВ ¹² C.....	181

В.А.Аникин, <u>А.М.Борисов</u>, В.А.Казаков, А.В.Кудрин, Е.С.Машкова, А.И.Морковкин, М.А.Овчинников, Е.А.Питиримова. Воздействие высокодозного ионного облучения на структуру и электрические свойства поликристаллического алмаза.....	185
В.В.Бобков, Л.П.Тищенко, Р.И.Старовойтов, Ю.И.Ковтуненко, Ю.Е.Логачев, Л.А.Гамаюнова, А.Б.Цапенко. Последовательная имплантация ионов дейтерия и гелия в композиционную структуру с вольфрамовым покрытием.....	188
Е.А.Богданова, В.М.Скачков, <u>А.Г.Широкова</u>, Н.А.Сабирзянов. Взаимодействие гидроксипатита (ГАП) с поверхностью различной природы – важнейший аспект поверхностной инженерии.....	192
<u>А.К.Даулетбекова</u>, А.Т.Акилбеков, А.Л.Козловский, А.Е.Альжанова, М.Мурзагалиев, Ф.Ф.Комаров, Л.А.Власукова, М.В.Здоровец. Формирование нанокристаллов ZnO в трековых темпэитах SiO ₂ /Si.....	196
<u>А.А.Дмитриевский</u>, Н.Ю.Ефремова, Д.Г.Гусева, А.О.Жигачев, В.В.Коренков. Влияние низкоинтенсивного бета-облучения на эффективность фазовых превращений кремния Si-I – Si-II – Si-III/a-Si под индентором.....	200
А.Е.Иешкин, <u>А.В.Данилов</u>, М.Ю.Воронина, Ю.А.Ермаков, В.С.Черныш. Оптимизация системы формирования газовых кластерных ионов.....	204
С.А.Кривелевич, Н.П.Пронь. Применение ионной имплантации для создания тристабильных транзисторов.....	207
<u>М.А.Моховиков</u>, О.В.Мильчанин, Ф.Ф.Комаров, E.Wendler, Л.А.Власукова, И.Н.Пархоменко. Формирование нанокластеров ZnSe в слоях SiO ₂ в условиях горячей имплантации примеси и в комбинации с высокотемпературным отжигом.....	210
<u>А.С.Рысбаев</u>, Ж.Б.Хужаниязов, И.Р.Бекпулатов, Ш.А.Талипова, З.Р.Саидахмедова. Модификация структуры и свойств поверхности монокристаллов Si высокодозной имплантацией ионов Ba ⁺ и щелочных элементов.....	214
А.С.Рысбаев, Ж.Б.Хужаниязов, Ш.А.Талипова, З.Р.Саидахмедова, А.М.Рахимов, Д.М.Шукурова. Особенности спектров характеристических потерь энергии электронов в ионно-имплантированных слоях Si.....	218
А.К.Ташатов, Н.М.Мустафоева, Д.А.Нормуродов, Д.А.Ташмухамедова. Спектроскопия упругоотраженных электронов Mo, легированного ионами бария.....	222
<u>Б.Е.Умирзаков</u>, С.Б.Донаев, М.К.Рузибаева. Влияние имплантации ионов кислорода на состав и электронные свойства гетероструктур CoSi ₂ /Si (111)..	225
<u>А.Г.Широкова</u>, Е.А.Богданова, В.М.Скачков, И.Г.Григоров, Н.А.Сабирзянов. Роль сканирующей электронной микроскопии в скрининге высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) для имплантологических целей.....	229
<u>Ё.С.Эргашов</u>, Б.Е.Умирзаков, Б.Д.Донаев. Электронная структура монокристаллического CaF ₂ (111) с наноразмерными фазами Ca.....	233

М.Б.Юсупджанова, А.Н.Ураков, Д.А.Ташмухамедова. Электронная
структура монокристаллов MgO с наночастицами Mg..... 237