

XXII Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2015»

XXII International Conference
Ion-Surface Interactions «ISI-2015»

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РАН
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2015

Труды
XXII Международной конференции

20 - 24 августа 2015 г.
Москва, Россия

Редакторы:

Е.Ю. Зыкова

Московский Государственный Университет

П.А. Карасев

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

А.И. Титов

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

В.Е. Юрасова

Московский Государственный Университет

Том 1

Russian Academy of Sciences
National Research Nuclear University «MEPhI»
Moscow State University
St. Petersburg State Polytechnic University
Moscow Aviation Institute
Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS

Ion-Surface Interactions

ISI–2015

Proceedings
of the XXII International Conference

August 20–24, 2015
Moscow, Russia

Editors

E.Yu. Zykova

Moscow State University

P.A. Karaseov

St. Petersburg State Polytechnic University

A.I. Titov

St. Petersburg State Polytechnic University

V.E. Yurasova

Moscow State University

Volume 1

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая XXII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-22) проводится с 20 по 24 августа 2015 года в Москве. Тематика конференции охватывает фундаментальные и прикладные вопросы взаимодействия ионов с поверхностью. Доклады объединены в 6 секций, работающих последовательно:

1. Распыление, структура поверхности, десорбция;
2. Рассеяние и проникновение ионов;
3. Эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновского излучения при ионной бомбардировке;
4. Имплантация ионов и модификация поверхности;
5. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах;
6. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология.

Организаторами конференции ВИП-22 являются Российская Академия Наук, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Московский государственный университет, Санкт-Петербургский политехнический университет, Московский авиационный институт, Ярославский филиал физико-технологического института РАН, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН.

Немного об истории. Конференция ВИП берет свое начало в 1971 году. В то время исследования взаимодействия ионов с поверхностью интенсивно развивались во всем мире, в том числе в Советском Союзе. По инициативе профессора Я.М. Фогеля в Харькове был организован Всесоюзный симпозиум (его открытие показано на фотографии).



ВИП-1, Харьков, 1971. Открытие симпозиума.

From left to right: O.B Firsov, V.E.Yurasova, Ya.M.Vogel, I I.Zalyubovsky, P.V.Pavlov

На симпозиуме было решено регулярно проводить конференции по этой тематике и приглашать на них иностранных ученых. Я.М.Фогель предложил мне помочь выполнить это решение. Это удалось, и конференция по взаимодействию ионов с поверхностью ВИП-2 была проведена в 1972 году в Москве, под председательством О.Б.Фирсова, с участием ученых из ГДР, Югославии, Болгарии, Венгрии и Польши.

Основным новшеством конференции ВИП-2 было издание до начала конференции расширенных тезисов - по 4 страницы каждый (и по 6 страниц для приглашенных докладов), являющихся, по существу, небольшими статьями. Это был первый опыт для конференций, как в нашей стране, так и за рубежом, который давал возможность ранней публикации и облегчал работу участников конференции. Издание материалов конференции перед ее началом стало с тех пор хорошей традицией.

Другим новшеством ВИП-2 было получение разрешения от вышестоящих инстанций приглашать на конференцию иностранных ученых не только из ближнего, но и из дальнего зарубежья. В результате, в работе конференции ВИП-3, которая проходила в Киеве, участвовали Г.Венер (США), А.Бурш (Голландия), Дж. Коллигон (Великобритания). В дальнейшем конференции проводились в Москве, Харькове, Минске, Звенигороде, Ярославле. Фотография участников последней, Ярославской конференций (ВИП-21), приводится далее.

Конференция ВИП являлась школой для многих студентов, аспирантов, молодых учёных, которые сейчас занимают ключевые позиции в нашей науке.

Около полувека конференция ВИП сохраняется и бережно поддерживается многими ее организаторами, в том числе и теми, которые стояли у ее истоков. К ним в первую очередь относятся: академик РАН Б.Б.Кадошев, академик НАН Украины В.Т.Черепин, академик НАН Беларуси В.А.Лабунов, профессора В.Г.Тельковский, И.И.Шкарбан, В.А.Курнаев, А.И.Титов и др. Особо следует отметить роль академика Ю.А. Рыжова, который был председателем с 10-й по 21-ю конференцию и является председателем настоящей.

Конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» признаётся одной из ведущих в своей области науки. За время существования конференции приглашёнными докладчиками на ней являлись известные российские учёные в области взаимодействия ионов с поверхностью и ионно-лучевой модификации материалов и основные специалисты из республик Советского Союза и стран дальнего зарубежья. В работе конференций принимали участие выдающиеся учёные из стран дальнего зарубежья: Р.Бараджиола, Р.Бериш, Г.Бетц, М.Бинейм, Х.Бронгерсма, Г.Венер, Р.Вебб, Г.Винтер, Дж.Вильямс, Н.Виноград, А.Вухер, Ж-П.Гояк, В.Есаулов, В.Зиглер, П.Зигмунд, П.Зейлманс ван Эммиховен, К.Кимура, А.Клейн, Дж.Коллигон, Т.Мишели, А.Нихауз, К.Нордлунд, Б.Раушенбах, Н.Толк, М.Томпсон, Ф.Флорес, В.Хайланд, М.Шимонский, Г.Шивец, З.Шрубек, В.Экштайн, Я.Ямазаки и многие другие.

Пользуясь случаем выразить глубокую благодарность российским и иностранным членам наших комитетов и советов за большую и разнообразную помощь в организации конференций и особенно – Джону Коллигону, который выучил русский язык, участвовал почти во всех конференциях ВИП, помогал в их организации, финансировании и издании трудов в журнале *Vacuum*. Неоценимую помощь в организации многих конференций ВИП и в выборе приглашенных докладчиков оказывал также Петер Зигмунд.

Характерной особенностью конференций ВИП является большое количество совместных докладов российских и иностранных ученых, что свидетельствует о международной интеграции российской науки при решении актуальных научных и прикладных задач. Тенденцией последних конференций является увеличение числа поисковых работ, направленных на решение задач, которые создают научную базу для стремительно входящих в жизнь новых технологий в самых прогрессивных областях науки и техники: микро-, нано- и биотехнологиях, оптоэлектронике, медицине, ядерной, термоядерной и водородной энергетике.

Интерес к конференции ВИП увеличивается из года в год. В этом году в адрес Оргкомитета поступило около 250 расширенных тезисов научных докладов более чем из 20-ти стран мира. Эти материалы опубликованы в настоящих трудах конференции.

Рада отметить не только широту круга участников, но и высокое качество присланных тезисов. В рамках конференции, помимо регулярных устных и стендовых докладов будут представлены обзорные лекции, посвященные передовым результатам научных исследований в области взаимодействия ионов с поверхностью и в некоторых смежных областях знаний. Надеюсь, что дружественное общение участников в ходе работы конференции будет способствовать ее успеху и дальнейшему сотрудничеству ученых.

В.Е. Юрасова

EDITORIAL

The 22st International Conference on *Ion-Surface Interactions* (ISI-22) will be held from 20nd till 24th of August 2015, in Moscow. The Conference covers both basic and applied issues of ion-surface interaction in its six sections:

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

The ISI-22 is organized by the Russian Academy of Sciences, National research nuclear university «MEPhI» (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow state university, Moscow aviation institute, Yaroslavl branch institute of physics and technology of the RAS, and Institute of microelectronics technology and high-purity materials of the RAS.

Some words on history of the Conference on Ion-Surface Interactions.

The ISI Conference traces its roots to 1971. At that time, accelerated ion-surface interaction (ISI) research was booming worldwide, including the Soviet Union. On the initiative of Prof. Ya.M.Fogel, an All-Union ISI symposium was set up in Kharkov (see above a photo of its opening), on which it was decided to hold ISI Conferences on a regular basis and invite colleagues from foreign countries. Ya. M. Vogel asked me to help to execute this decision. It worked well, and conference on interaction of ions with surface ISI-2 was held in 1972 in Moscow, under the chairmanship of O.B. Firsov, with participation scientists from GDR, Yugoslavia, Bulgaria, Hungary and Poland.

The principal novelty of the ISI-2 was publishing of extended abstracts, 4 pages each (or 6 pages for invited talk) before the conference. That was the first experience of the kind both in USSR and in the world, giving a chance for early publication and making work of the attendees easier. Since that time, publication of the Conference Proceedings before the meeting became a good tradition.

Another novelty at the ISI-2 was an attempt to get permission to invite researchers from West countries. It went to success, and at the ISI-3 in Kiev, G.Weherner (USA), A.Boers (Netherlands), and J.Colligon (UK) was participated.

Further conferences were held in Moscow, Kharkov, Minsk, Zvenigorod, Yaroslavl'. Group of participants of Yaroslavl' conference (ISI-21) on photo below is shown.

The ISI Conference was a school for many students, post-graduates, and young researchers who hold key positions in our field of science now.

About half a century the ISI conference remains and is carefully supported by its organizers. First and foremost, these are B.B.Kadomtsev (RAS Member), V.T.Cherepin (Ukrainian NAS Member), V.A.Labunov (Belarus NAS Member), Professors V.G.Telkovsky, I.I.Shkarban, V.A.Kurnaev, A.I.Titov. Of special note is the role of Academician Yu.A.Ryzhov, who chaired the 10th, all later Conferences, and the current one.

The ISI - conference admits to one of leaders in the area of science.

Principal Russian researchers and specialists from the USSR republics were invited by organizers who focused on ion-surface interaction and ion beam modification of materials. The forum was attended by prominent foreign countries researchers: R.Baragiola, R.Behrisch, G.Betz, M.Bernheim, G.Betz, H.Brongersma, J.Colligon, W.Eckstein, V.Esaurov, F.Flores, J.-P.Gauyacq, W.Heiland, A.Itoh, K.Kimura, A.Klein, T. Michely, A.Niehaus, K.Nordlund, B.Rauschenbach, G.Schiwietz, P.Sigmund, Z.Sroubek, M.Szymonski, M.Thompson, N.Tolk, R.Webb, G.Wehtner, J.Williams, N.Winograd, H.Winter, A.Wucher, Y.Yamazaki, P.Zeijlman van Emmichoven, J.Ziegler, and many others.

Taking this opportunity, I want profoundly thank the Russian and foreign members of our committees and councils. I would like to say a few special words here about John Colligon, who has mastered the Russian language, has participated in many ISI Conferences, helped with organization, funding, and publication of papers in *Vacuum*. The invaluable help in the organizing of the many ISI conferences and in a choice of the invited speakers was rendered also by Peter Sigmund.

A prominent feature of the Conference is the large number of collaborative presentations made by Russian and foreign researchers. This is an evidence of international integration science in solving of urgent basic and applied issues.

The tendency of the recent Conferences was raising number of cutting-edge papers oriented towards solution of issues that provide a scientific basis for the emerging technologies: in micro-, nano-, and biotechnologies, optoelectronics, medicine, nuclear fusion and fission, hydrogen energy, etc.

Popularity of ISI conference increases from year to year. This time, the Organizing Committee received about 250 extended abstracts from over 25 countries. The materials are published in this Conference Proceedings.

It is pleasure to mark both the variety of attendees and high quality of the extended abstracts received. Invited lectures covering state-of-the-art results of research in ion-surface interaction and in some related areas will be delivered during the Conference apart of regular oral and poster presentations.

I do hope that friendly communication between the attendees during the Conference would promote its success, that this conference will be just as interesting as the previous ones, that there will be lively discussions and that many useful contacts will be established.

V.E.Yurasova



Group of ISI-21 participants on the bank of Volga River, 22.08.2013, Yaroslavl
From left to right, stand in the first row: A.Itohi, K.Nakajima, G.Wu, D.Göbl, D.Sánchez, S.Volkov, Yu.Martynenko, V.Chernysh, H.Brongersma, A.Titov, L.Parkhomenko, V.Bachurin, J.Malherbe, sit: A. Bazhin, V.Egorov.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

| | |
|---------------|--------------------------------|
| Ю.А.Рыжов | – председатель, академик РАН |
| М.Н.Стриханов | – сопредседатель, НИЯУ МИФИ |
| В.Е.Юрасова | – зам. председателя, МГУ |
| А.И.Титов | – зам. председателя, СПбГПУ |
| В.А.Курнаев | – зам. председателя, НИЯУ МИФИ |
| А.Ф.Вяткин | – зам. председателя, ИПТМ РАН |
| Е.Д.Маренков | – ученый секретарь, НИЯУ МИФИ |

Члены оргкомитета:

| | |
|-----------------|--------------------------|
| В.И.Бачурин | – ЯФТИ |
| Л.Б.Беграмбеков | – НИЯУ МИФИ |
| А.М.Борисов | – МАИ |
| Ю.М.Гаспарян | – НИЯУ МИФИ |
| Е.Ю.Зыкова | – МГУ |
| В.А.Иванов | – ИОФ РАН |
| П.А.Карасев | – СПбГПУ |
| Л.М.Коврижных | – ИОФ РАН |
| Д.С.Коллигон | – Университет Хадерсфилд |
| Г.В.Корнич | – ЗНТУ |
| А.Н.Петровский | – НИЯУ МИФИ |
| А.А.Писарев | – НИЯУ МИФИ |
| А.А.Семенов | – МАИ |
| И.И.Шкарбан | – МАИ |

ORGANISING COMMITTEE

- Yu.A.Ryzhov – *Chairperson*, Academician of RAS
M.N.Strikhanov – *Cochair*, National Research Nuclear University «MEPhI»
V.E.Yurasova – *Vice chairperson*, Moscow State University
A.I.Titov – *Vice chairperson*, St. Petersburg State Polytechnic University
V.A.Kurnaev – *Vice chairperson*, National Research Nuclear University «MEPhI»
A.F.Vyatkin – *Vice chairperson*, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS
E.D.Marenkov – *Scientific secretary*, National Research Nuclear University «MEPhI»

Members of organizing committee

- V.I. Bachurin – Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS
L.B. Begrambekov – National Research Nuclear University «MEPhI»
A.M. Borisov – Moscow Aviation Institute
J.S. Colligon – The University of Huddersfield
Yu.M.Gasparyan – National Research Nuclear University «MEPhI»
V.A.Ivanov – General Physics Institute of RAS
P.A. Karaseov – St. Petersburg State Polytechnic University
G.V. Kornich – Zaporozhye National Technical University
L.M. Kovrizhnikh – General Physics Institute of RAS
A.N.Petrovskii – National Research Nuclear University «MEPhI»
A.A. Pisarev – National Research Nuclear University «MEPhI»
A.A.Semyonov – Moscow Aviation Institute
I.I. Shkarban – Moscow Aviation Institute
E.Yu.Zykova. – Moscow State University

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

В.Е. Юрасова – *председатель* – МГУ, Москва, Россия

Члены программного комитета:

- | | |
|-----------------|---|
| А.Г. Борисов | – Университет Париж-Юг, Франция |
| В.Т. Грицына | –НУ, Харьков, Украина |
| С. Жанг | – Университет, Наньянг, Сингапур |
| С.О. Кучеев | – ЛЛНЛ, Ливермор, США |
| Ю.В. Мартыненко | – НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия |
| Е.С. Машкова | – НИИЯФ МГУ, Москва, Россия |
| А.Н.Михайлов | – ННГУ, Нижний Новгород, Россия |
| Т. Михели | – Университет, Кёльн, Германия |
| А.А.Писарев | – НИЯУ МИФИ, Москва, Россия |
| В.Н.Попок | – Университет, Ольборг, Дания |
| Д.И. Тетельбаум | – ННГУ, Нижний Новгород, Россия |

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ

А.Ф.Александров (Россия), А.И.Бажин (Украина), И. Бургдорфер(Австрия), Р. Вэбб (Великобритания), Д. Вильямс (Австралия), Х. Винтер (Германия), Ф. Джурабекова (Финляндия), В. Есаулов (Франция), П. Зигмунд (Дания), Ф.Ф.Комаров (Беларусь), У.Х.Расулев (Узбекистан), А.И. Титов (Россия), Р. Хукстра (Нидерланды), Я.Ямазаки (Япония)

СПОНСОРЫ

Российский фонд фундаментальных исследований
Фонд некоммерческих программ «Династия»
Издательство «Elsevier»
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

PROGRAMME COMMITTEE

V.E. Yurasova – *Chairperson*, Moscow State University, Russia

Members of programme committee

A.G. Borisov – University of Paris-Sud, France
V.T. Gritsyna – Kharkov State University, Ukraine
S.O. Kucheyev – Lawrence Livermore National Laboratory, USA
Yu.V. Martynenko – National Research Center «Kurchatov Institute», Russia
E.S. Mashkova – Institute of Nuclear Physics of MSU, Russia
T. Michely – University of Koeln, Germany
A.N.Mikhailov – University of Nizhni Novgorod, Russia
A.A. Pisarev – National Research Nuclear University «MEPhI», Russia
B.N.Popok – Aalborg University, Denmark
D.I. Tetelbaum – University of Nizhni Novgorod, Russia
S. Zhang – Nanyang Technological University, Singapore

INTERNATIONAL ADVISORY BOARD

A.Aleksandrov (Russia), A.Bazhin (Ukraine), J.Burgdorfer (Austria),
F.Dzhurabekova (Finland), V. Esaulov (France), R. Hoekstra (The Netherlands)
F.F. Komarov (Belorussia), U.Kh. Rasulev (Uzbekistan), P. Sigmund (Denmark),
A.I. Titov (Russia), R. Webb (UK), J. Williams (Australia), H. Winter (Germany),
Y.Yamazaki (Japan).

SPONSORS

Russian Foundation for Basic Research
«Dynasty» Foundation
«Elsevier»
National Research Nuclear University «MEPhI»

Пленарное заседание

Plenary session

INTERACTION OF SLOW HIGHLY CHARGED IONS WITH ULTRATHIN CARBON NANOMEMBRANES AND GRAPHENE

F. Aumayr^{*}, E. Gruber^{*}, R. A. Wilhelm[#], R. Heller[#] and S. Facsko[#]

^{}Institute of Applied Physics, TU Wien, Wiedner Hauptstr. 8-10/E134, 1040 Vienna, Austria
e-mail:aumayr@iap.tuwien.ac.at*

*[#]Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-
Rossendorf, Bautzner Landstr. 400, 01328 Dresden, Germany*

The interaction of slow highly charged ions (HCIs) with solid surfaces – and here in particular the formation of permanent surface nanostructures by impact of individual ions - has been a hot topic in the last decade [1]. We have recently discovered that the impact of individual HCIs is able to create permanent nano-sized hillocks on the surface of a CaF₂ single crystal [2]. The experimentally observed threshold of the projectile's potential energy necessary for hillock formation could be successfully linked to a solid-liquid phase transition (nano-melting) [1 - 3]. Meanwhile a variety of materials has been found, which are susceptible to nano-structuring by the impact of slow HCI [1]. The nature, appearance and stability of the created structures, however, depend heavily on the properties of the target material and the involved interaction processes (determined by the potential and kinetic energy of the projectiles) [3]. Not in all cases nano-hillocks are formed on the surface but also nano-craters or -holes have been found, e.g. on KBr [4] or PMMA [5].

In this contribution we present investigations in which freestanding 1nm thick carbon nanomembranes (CNMs) and graphene sheets are irradiated with individual slow highly charged ions. CNMs are engineered two-dimensional carbon nanolayers, which are produced by cross-linking of an aromatic self-assembled monolayer of biphenyl units with low-energy electrons as described in [6]. The substrate is then subsequently removed and the resulting nanomembrane is transferred onto a TEM grid.

We analyse the charge state and energy loss of projectiles transmitted through the CNMs [7] as well as present transmission electron microscope (TEM) and helium ion microscope (HIM) images of nano-pores produced by impact of individual HCIs [8].

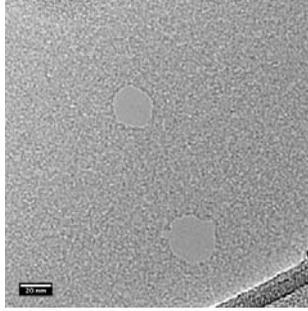


Fig. 1. TEM image of 2 nano-pores in a carbon nanomembrane induced by impact of two Xe^{40+} ions ($E_{\text{kin}} = 40 \text{ keV}$, $E_{\text{pot}} = 38.5 \text{ keV}$) [8].

CNMs are irradiated with slow highly charged Xe^{q+} ions of various charge states ($20 \leq q \leq 40$) and kinetic energies ($4 \text{ keV} \leq E \leq 180 \text{ keV}$) at the two source facility of HZDR. After irradiation the CNMs are inspected by high resolution imaging techniques, e.g. transmission electron microscopy (TEM), secondary electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and He-ion microscopy (HIM) [8]. Above a charge state of 25+ we find nanopores at positions, where the membrane suspends over holes in the TEM grid (fig. 1). Slow HCI are able to produce nanosized pores from 30 nm down to only 3 nm, without creating further visible damage, because of their very localized energy deposition. The number density corresponds well with the incident ion fluence, indicating that every pore is produced by a single ion impact. For a fixed impact energy, the pore diameter increases with the potential energy of the HCI, indicating that bond breaking due to electron exchange and emission processes is the main mechanism for nanopore formation.

The extremely small thickness of this special target offers us a second opportunity - the observation of the projectile right after the interaction process in terms of its energy loss and charge exchange. For this purpose we designed an electrostatic analyser that allows us to determine both quantities experimentally. The measurements show the unexpected result of two distinct exit charge distributions: on the one hand (a) ions with very high charge states (close to the initial one) that loose nearly no kinetic energy and on the other hand (b) very low charged ions that loose a significant amount of kinetic energy (see fig. 2). The energy loss for ions exhibiting large charge loss shows a quadratic dependency on the incident charge state indicating that equilibrium stopping force values do not apply in this case [7].

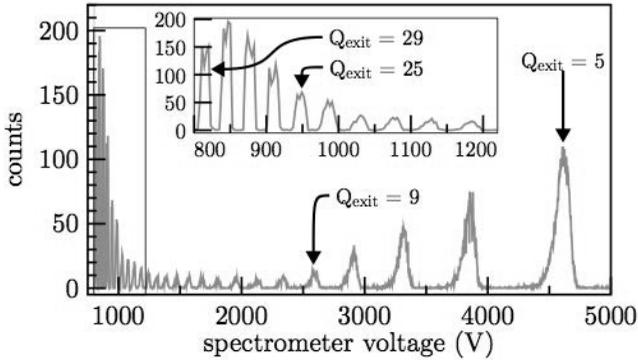


Fig. 2. Charge state and energy loss spectrum of 1050 eV/amu Xe^{30+} ions after passing a 1 nm thick carbon nanomembrane. All charge states below $q = 30$ (but larger than $q = 4$) are visible, whereas two distinct distributions can be observed. The high exit charge state distribution is magnified in the inset. [7]

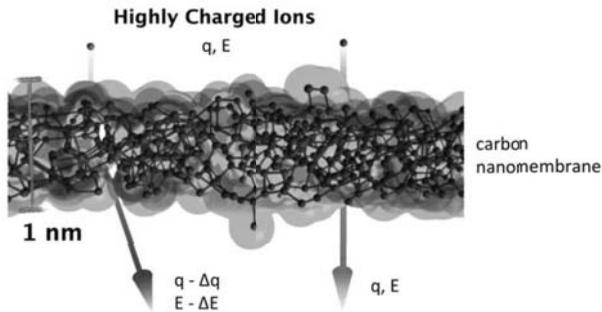


Fig. 3. Small impact parameter collisions between projectile ions and atoms of the nanomembrane lead to large charge capture, large energy loss and scattering of the projectile ions, while in collisions with large impact parameters only a few charges are captured and stabilized by the projectile ion, which passes the target with almost no kinetic energy loss and in straight forward direction.

In addition angle resolved transmission measurements point to a significant contribution of elastic energy loss. The fact that the two distributions are well separated may result from a strongly impact parameter dependent charge exchange. For close collisions (fig. 3), where also nuclear energy transfer occurs, the ion and the target atom (or target molecule) form a quasi-molecule due to the strong overlap of their corresponding electronic wave functions. This overlap leads to a strong level shift and therefore a direct capture of target electrons into inner shells of the ion.

For large impact parameters ($> 2 \text{ \AA}$) the nuclear charge of the carbon atoms is sufficiently screened and no nuclear energy transfer occurs. Electrons may only be transferred to the ion via classical over barrier transport [9], because no overlap of the electron densities of the molecule and the ion occurs. Charge exchanges for impact parameter larger than those needed for a sufficient level shift are therefore limited to small Δq (fig. 3). For slow highly charged ions interacting with very thin target materials the processes can hence be described better in a picture of ion-molecule interaction rather than ion-solid interaction. The concept of stopping force as the mean energy loss per unit length fails in a thin membrane, because no averaging over impact parameters appears anymore (for more details see [7]). Similar investigations on graphene have recently started.

Acknowledgements

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Project No. HE 6174/1-1) and from the Austrian FWF (Project No. I 1114-N20) is acknowledged.

References

1. F. Aumayr, S. Facsko, A. S. El-Said, C. Trautmann and M. Schleberger, *J.Phys.: Cond.Mat.* 23 (2011) 393001
2. A.S. El-Said, R.A. Wilhelm, R. Heller, S. Facsko, C. Lemell, G. Wachter, J. Burgdörfer, R. Ritter, and F. Aumayr, *Phys. Rev.Lett.* 100 (2008) 237601
A.S. El-Said, R. Heller, W. Meissl, R. Ritter, S. Facsko, C. Lemell, B. Solleder, I. Gebeshuber, G. Betz, M. Toulemonde, W. Möller, J. Burgdörfer, and F. Aumayr, *Phys.Rev.Lett.* 109 (2012) 117602
3. C. Lemell, A. S. El-Said, W. Meissl, I. C. Gebeshuber, C. Trautmann, M. Toulemonde, J. Burgdörfer, and F. Aumayr, *Solid-State Electron.* 51 (2007) 1398
4. R. Heller, S. Facsko, R. A. Wilhelm, and W. Möller, *Phys. Rev.Lett.* 101 (2008) 096102

5. R. Ritter, R. A. Wilhelm, R. Ginzl, G. Kowarik, R. Heller, A.S. El-Said, R. M. Papaléo, W. Rupp, J. R. Crespo López-Urrutía, J. Ullrich, S. Facsko, and F. Aumayr, EPL 97 (2012) 13001
6. A. Turchanin and A. Götzhäuser, Prog. Surf. Sci. 87 (2012) 108
7. R.A. Wilhelm, E. Gruber, R. Ritter, R. Heller, S. Facsko, and F. Aumayr, Phys.Rev.Lett. 112 (2014) 153201
8. R. Ritter, R. A. Wilhelm, M. Stöger-Pollach, R. Heller, A. Mücklich, U. Werner, H. Vieker, A. Beyer, S. Facsko, A. Götzhäuser, and F. Aumayr, Appl.Phys.Lett. 102 (2013) 063112
9. Burgdörfer J, Lerner P., and Meyer F. W., Phys.Rev.A 44 (1991) 5674

Fundamentals of soft matter desorption, molecular analysis and depth-profiling using massive keV clusters

A. Delcorte, E. Pospisilova, C. Poleunis and V. Cristaudo

Institute of Condensed Matter and Nanosciences – Bio & Soft Matter (IMCN/BSMA), Université Catholique de Louvain, 1 Croix du Sud, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

1. Introduction: Massive clusters in surface analysis

Massive cluster beams were initially proposed as a tool for organic surface analysis in the 1990s, when Mahoney et al. used massive supersonic water/glycerol clusters to produce secondary ion mass spectra of peptides [1]. In parallel, Beuhler and Friedman were conducting pioneering studies of sputtering with smaller water clusters [2] and Yamada was developing Ar cluster ion beams for materials modification and smoothing [3]. The nano- and microdroplet approach pioneered with massive cluster impact, recently generated a range of new methods such as desorption electrospray ionization (DESI) [4], desorption ionization by charge exchange (DICE) [5] and electrospray droplet impact (EDI) [6], which proved to be outstanding for organic molecule ionization. In SIMS, large Ar clusters have induced a breakthrough for molecular depth profiling of organic thin films [7,8]. The experimental aspects of the cluster secondary ion mass spectrometry of organics and polymers have been reviewed up to 2013 [9]. To shed light on the physical processes of cluster bombardment of surfaces, theoretical studies using molecular dynamics (MD) simulations were conducted in several research groups [10,11]. The principle and concept of the sputtering yield enhancement by clusters was first explained by the MD simulations of Postawa et al. [12]. In general, clusters transfer their energy to the topmost layers of the target, inducing the formation of a crater and the emission of large numbers of atoms and/or molecules via collective emission mechanisms. This is in sharp contrast with keV atoms such as Ga or Ar, which implant deeper in the solid, inducing stochastic collision cascades that are rather inefficient for sputtering and molecular desorption. Concerning massive solvent clusters, the fragmentation of fast water nanodroplets on inorganic substrates were also explained by MD [13]. In this article, we report some of the fundamental results of massive cluster bombardment of organic surfaces recently obtained in Louvain.

2. Universal sputtering curves

The MD simulation code used in this study is the SPUT code specifically developed by the group of B.J. Garrison at Penn State University for sputtering applications [15]. In this report, three polymeric samples are considered. They were coarse-grained, made of united atoms of CH₂ (14 amu) and CH₃ (15 amu), in order to reduce computational expense. Samples 1 and 3 are amorphous polyethylene (PE) solids, with molecules of 1388 Da and 282 Da, respectively [14]. Sample 2 is a crystalline PE sample with aligned (“infinite”) chains arranged horizontally in the linear zig-zag configuration [15].

The sputter yields are represented in Fig. 1 for samples 1-2 and for a collection of clusters, in terms of scaled sputtered mass versus scaled energy (the scaling is in function of

the projectile total mass). The data for sample 1 are for a series of clusters including Bi_{3-5} , coronene, C_{60} , Ar_n , $(\text{C}_x\text{H}_y)_n$ and Au_{400} clusters. The sputtered masses reported for sample 2 are for C_{60} , Ar_n and Au_{400} bombardment. The projectile incidence is normal (0°) in these simulations. The lines represent a fit of the experimental data for the Ar cluster bombardment of a series of molecular samples, for 45° incidence (adapted from [16]).

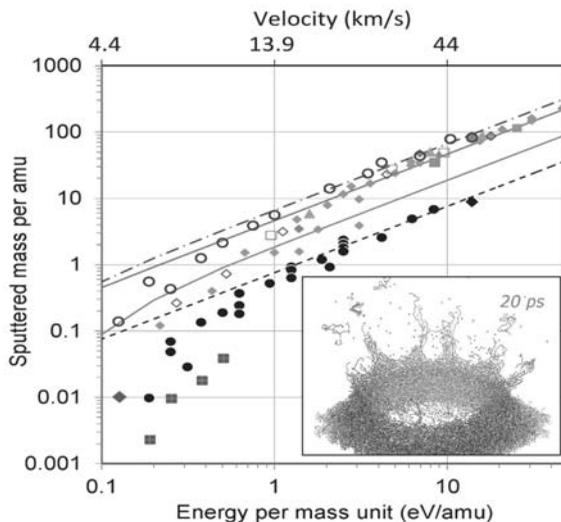


Fig. 1. Calculated dependence of the sputtered mass per projectile mass unit on the kinetic energy per mass unit (or projectile velocity, top x-axis) for sample 1 (hydrocarbon clusters: small diamonds; Ar_n : open circles; Bi_3 : full triangles; Au_{400} : large full diamond) and sample 2 (Ar_n : full circles; Au_{400} : crossed squares). The lines correspond to Seah's empirical equations fit to the experimental data of the Ar_n sputtering of samples Irganox 1010 (dashed-dotted dark green line), HTM-1 (light green line), and polycarbonate (dashed blue line) (See [16] for details). *Inset:* Impact of 10 keV Ar_{1000} in sample 1.

First, the sputtering data of all the projectiles and energies tend to gather on a single curve for each sample and the two curves so defined are separated by almost one order of magnitude in intensity, at least in the higher energy range. The evolutions are linear beyond 2 eV and branch into a non-linear section below 1 eV. For sample 1, the yields calculated for Ar_n clusters appear slightly larger than for the other clusters. The experimental trends that are the closest to the calculated sputtered masses of the amorphous PE oligomers correspond to Irganox 1010 and for the PE crystal (sample 2), to polycarbonate (PC). However, the experimental sputtered mass of PC remains ~ 2.5 times larger than the calculation for sample 2. The simulation results thus indicate that sample 2 is a limit case for the modelling of organic materials, with extremely low sputtering yields. The structure of the model PE, a perfect crystal with close-packed, "infinite" chains, has maximum covalent and van der Waals cohesion and requires two bond-scissions for any emission to take place. Experimentally, a recent investigation by Cumpson et al. identified several polymers with significantly lower

sputter yields than PC upon 4 keV Ar₁₀₀₀ bombardment, such as poly(ethylene terephthalate) and polyether ether ketone, which are both semi-crystalline polymers [17]. The experimental sputtering yields of inorganic materials such as Si, SiO₂ and Au were also compiled by Seah in [16]. The data show that they can be several orders of magnitude smaller than those of organic materials like Irganox 1010 and HTM-1.

The Ar_n simulation results tend to diverge from the experimental data in the non-linear section below 1 eV, though the experiments also display a non-linear evolution at low energy. In order to check the effect of the incidence angle, the Ar cluster bombardment series was computed again with an incidence of 45°, similar to the experiment. The results, shown in Fig. 2, demonstrate that the discrepancy with the experiment at low energy per amu in Fig. 1 was indeed an effect of the different incidence in the experiments and simulations. Hence, the sputtering yields and their dependence on the scaled energy, with a broad linear region at high energy and a non-linear part at low energy, are correctly predicted using the coarse-grained MD model. In particular, sample 1 can be used as a generic model for the sputtering of kDa molecular targets where structural effects (entanglement, cristallinity) do not prevail.

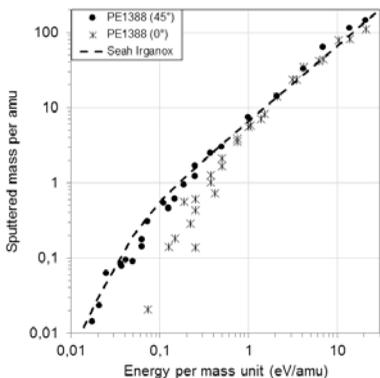


Fig. 2. Scaled sputtered mass for sample 1 bombarded by Ar_n clusters with 0° (crosses) and 45° (full circles) incidence. The dashed line is Seah's empirical equations for Irganox 1010.

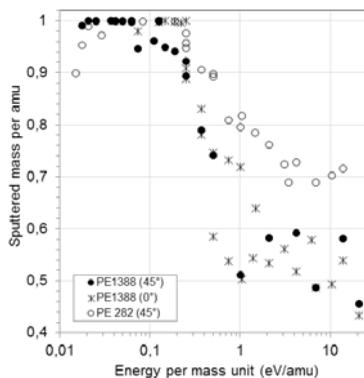


Fig.3. Fraction of the mass sputtered as intact molecules upon Ar cluster bombardment of sample 1 (0° and 45° incidence) and sample 3.

The detailed analysis of the MD shows that, at high energy per amu (> 0.1-1 eV), the situation is that of fast microscopic cluster impact, with velocities and timescales that are mismatched with the properties of the target in terms of molecular motion. For instance, the projectile velocity is one to several orders of magnitude larger than the velocity of sound in the polymeric solid (~2 km/s). In the region below 0.1 eV, the motion of the projectile becomes more compatible with the physical properties of the solid. The interaction is slower and macroscopic-like and the target molecules collectively adapt and relocate as the projectile penetrates the solid. In relation with previous studies and the MEDF model [18], energy dissipation in the zone below the top ~3 nm appears to be wasted for sputtering. Because large clusters with low energies dissipate their energy deeper via plastic deformation of the

substrate, this may explain why the total sputtering yield decreases non-linearly with decreasing energy per amu under 0.1 eV.

3. Fragmentation and intact molecular emission

Figure 3 shows the fraction of molecules sputtered intact in function of the scaled projectile energy, for sample 1 and sample 3 (a polymer made of only 10 repeat units; mass=282 Da). For sample 1, this fraction, around 0.5-0.6 beyond 2 eV, increases below that energy and becomes close or equal to 1 for projectiles such as 10 keV Ar₁₀₀₀⁺ (0.25 eV/amu). These observations are explained by the reduction of the number of bond scissions caused in the polymer by projectiles with decreasing energy per unit mass. The collected data show that there are no bond scissions, i.e. no damage left in the target, below the energy of ~0.1 eV/amu. For sample 3, a molecular solid constituted by smaller chains, the trend is similar but the fraction of intact molecules at high energy per atom is consistently larger (0.7) than for sample 1. The small molecules of sample 3 can be more easily desorbed without fragmentation.

Figure 4 shows the experimental energy dependence of the emission of ionized fragments, intact molecules and dimers from a molecular film of benzoxazine of several μm of thickness. Secondary ion mass spectra were acquired with 10 keV Ar_n⁺ primary ions as the analysis beam, using different cluster sizes (Ar₇₀₀⁺, Ar₁₅₀₀⁺, Ar₃₀₀₀⁺, Ar₅₀₀₀⁺). The decreasing fragmentation when going to low energy per amu is confirmed by the relative decrease of the C₂H⁺ ion intensity and by the concomitant increase of the molecular ion and dimer ion intensities. Larger and more complex fragments exhibit an intermediate behavior, non-monotonic and with a maximum for a certain value of energy.

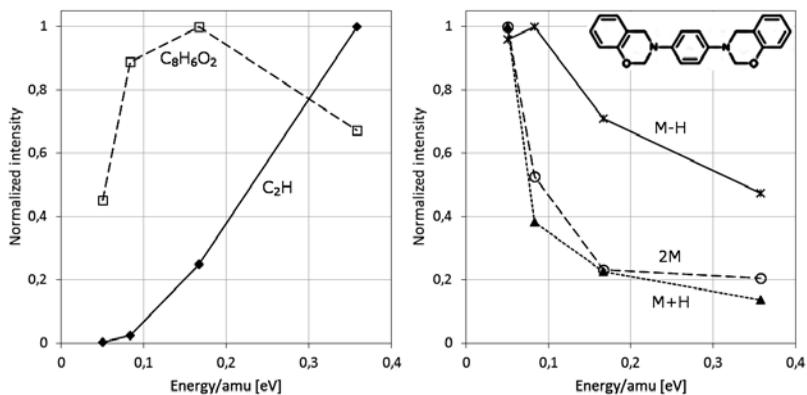


Fig. 4. Experimental dependence of the normalized intensity (ion intensity divided by total spectrum intensity) of selected secondary ions from benzoxazine coatings bombarded by 10 Ar_n⁺ clusters (Ar₇₀₀⁺, Ar₁₅₀₀⁺, Ar₃₀₀₀⁺, Ar₅₀₀₀⁺), as a function of the energy per amu in the projectile. (a) C₂H⁺ and C₈H₆O₂⁺; (b) quasi-molecular and dimer ions.

4. Ultra-shallow molecular depth-profiling

Owing to the limited fragmentation and damage induced by massive noble gas clusters in organic surfaces, they are now used for molecular depth-profiling of sensitive organic samples (dynamic ToF-SIMS). Figure 5 shows an example of molecular depth profiling of a polyethylene sample treated in the post-discharge of an atmospheric RF plasma torch, in which deuterated water was flooded for surface modification [19]. Deuterated water (D_2O) was used in the experiment to discriminate the influence of the injected water from the environmental humidity, owing to the isotopic resolution of SIMS. For the sputtering, 10 keV Ar_{5000}^+ ions (2 eV/atom) were selected in order to induce minimal damage in the sample. Sputtering phases were alternated with surface analysis using 30 keV Bi_5^+ ions (dual beam mode depth-profiling). The low Ar cluster currents and fluences used for sputtering correspond to an extremely mild erosion of the sample with an estimated total erosion depth of ~ 12 nm for the depth-profile of Fig. 5a (the estimate was obtained from the measurement of the crater depth for a pristine PE depth-profiled with a total fluence of 4×10^{16} ions cm^{-2} , with a larger beam current and a smaller surface area). The evolution of the Bi^+ signal, indicating the implantation of the Bi_5^+ clusters used for analysis, confirms the estimated sputter depth. Fig. 5c shows the saturation of the Bi^+ intensity roughly after the first half of depth profile, corresponding to a depth of ~ 6 nm, which is in broad agreement with the calculated implantation depth of keV Bi_5 clusters in a polymeric material [20].

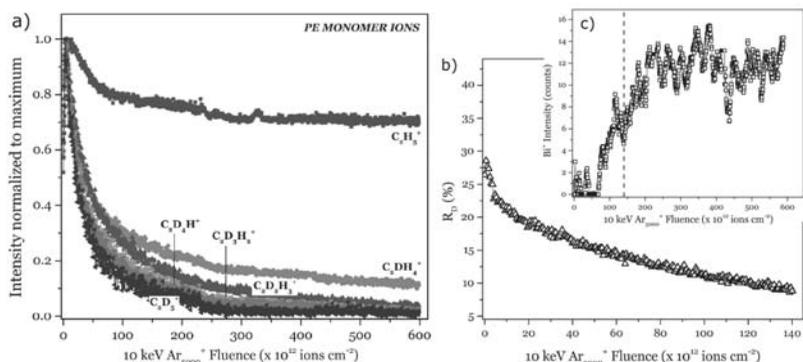


Fig. 5. Shallow molecular depth-profiling of D_2O plasma-treated LDPE. Evolution as a function of the Ar cluster fluence of (a) the intensity of the $C_2D_xH_{5-x}^+$ fragments ($0 \leq x \leq 5$); (b) the deuteration ratio R_0 ; (c) the Bi^+ signal intensity.

In Fig. 5a, the deuteration of the polymer surface is indicated by the depth-profiles of the $C_2D_xH_y^+$ ions, representative of the PE repeat unit. In particular, the fast decay of the characteristic ions of the deuterated monomer, with a rate proportional to their deuteration degree (from 1 to 5 D atoms), provides insights into the depth distribution of the H-D exchange reactions induced in the polymer by the plasma treatment. The concomitant variation of the $C_2H_5^+$ signal is probably due to surface oxidation (matrix effect) or structural changes (low molecular weight species). To circumvent this effect, normalization was

achieved by introducing the deuteration ratio R_D , i.e. the sum of the deuterated monomer ions divided by the sum of all the monomer ions (including $C_2H_5^+$). Fig. 5b shows the initial variation of R_D , which represents the actual variation of the deuteration extent in the top ~3 nm of the surface. With an erosion depth as small as a few nanometers, the experiment of Fig. 5 brings molecular analysis in the range of ultra-shallow depth profiling.

5. Conclusion

Massive cluster bombardment of organic solids creates nanometer scale hemispherical craters, with the emission of molecular fragments and intact molecules (for MW < 3-5 kDa). MD simulations results confirm that the sputtering yields of various clusters fit on “universal curves” when scaled by the projectile mass. Increasing the projectile mass/size for a given total energy leads to a decrease of the sputtering and molecular fragmentation, via a reduction of the bond scissions correlated to the decrease of the energy per atom of the projectile. In addition, the energy transfer rate is slower and the energy placed in the surface diffuses in the bulk and induces more plastic deformation and less emission. Because of the negligible fragmentation and damage induced in the surface, analysis of large unfragmented molecules and molecular depth-profiling of sensitive organic materials, with nanometric vertical resolution, are now possible using large gas clusters with adequate mass and energy.

References

- [1] J. F. Mahoney, J. Perel, S. A. Ruatta, P. A. Martino, S. Husain, T. D. Lee, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 5 (1991) 441-445.
- [2] R. J. Beuhler, L. Friedman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 94 (1989) 25-39.
- [3] I. Yamada, *Radiat. Eff. Defects Solids* 124 (1992) 69-80.
- [4] Z. Takats, J. M. Wiseman, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* 40 (2005) 1261-1275.
- [5] C.C. Chan, M.S. Bolgar, S.A. Miller, A.B. Attygalle, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21 (2010) 1554-1560.
- [6] K. Hiraoka, K. Mori, D. Asakawa, *J. Mass Spectrom.* 41 (2006) 894-902.
- [7] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 1601-1606.
- [8] T. Mouhib, C. Poleunis, N. Wehbe, J. J. Michels, Y. Galagan, L. Houssiau, P. Bertrand, A. Delcorte, *Analyst*, 138 (2013) 6801-6810.
- [9] Ch. M. Mahoney (Ed.), *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, First Edition Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2013.
- [10] A. Delcorte, O. A. Restrepo, B. Czerwinski, in *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry*, First Edition Ed. Ch. M. Mahoney, John Wiley & Sons, Inc. 2013.
- [11] A. Delcorte, V. Cristaudo, V. Lebec, B. Czerwinski, *Int. J. Mass. Spectrom.* 370 (2014) 29-38.
- [12] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, and B. J. Garrison, *Anal. Chem.* 75 (2003) 4402-4407.
- [13] A. Delcorte, B.J. Garrison, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 303 (2013) 179-183.
- [14] A. Delcorte, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15312-15324.
- [15] O. A. Restrepo, A. Delcorte, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12751-12759.
- [16] M. P. Seah, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 12622-12632.
- [17] P. J. Cumpson, J. F. Portoles, N. Sano, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 124313.
- [18] M. J. Russo, Jr., B. J. Garrison, *Anal. Chem.* 78 (2006) 7206-7210.

-
- [19] V. Cristaudo, S. Collette, C. Poleunis, F. Reniers, A. Delcorte, *Plasma Process. Polym.* 2015, in press.
- [20] A. Delcorte, Ch. Leblanc, C. Poleunis, and K. Hamraoui, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 2740–2752.

TEMPERATURE MEASUREMENT OF THERMAL SPIKE USING DESORPTION OF NANOPARTICLES

T. Kitayama¹, H. Hayashi¹, K. Nakajima¹, K. Narumi², Y. Saitoh², M. Matsuda³,
M. Sataka³, M. Tsujimoto⁴, M. Toulemonde⁵, S. Bouffard⁵ and K. Kimura¹

¹*Department of Micro Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan,
e-mail:kimura@kues.kyoto-u.ac.jp*

²*Takasaki Advanced Radiation Research Institute, JAEA, Takasaki, Japan*

³*Nuclear Science Research Institute, JAEA, Tokai, Japan*

⁴*Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University, Kyoto, Japan,*

⁵*Centre Interdisciplinaire de Recherches Ions Laser (CIRIL), Caen-Cedex 05, France*

When swift heavy ions penetrate solids the ions excite solid electrons. The energy of the excited electrons is gradually transferred to the lattice and eventually cylindrical damage regions, so-called ion tracks, may be created when the electronic energy loss is larger than a material dependent threshold value [1, 2]. There are several models proposed for the mechanism of the track formation [2 - 6]. Among these models, the inelastic thermal spike (i-TS) model seems most plausible because it explains the electronic energy loss threshold for the track formation and the evolution of the track radius with the electronic energy loss [2, 6]. In the thermal spike model, ion tracks are assumed to be formed if the atomic temperature rises beyond melting or boiling points. There has been, however, no direct measurement of the temperature during the track formation. Because the thermal spike is formed in a localized region of nanometer scale and continues only on a picosecond time scale, conventional techniques are not applicable to such a measurement. To this end, a new temperature measurement technique applicable to highly localized regions (several nm) in a short time period (~10ps) should be developed. Based on the MD calculations [7] that determine the surface desorption energy of gold nanoparticles, we measured the Au nanoparticle desorption in the surrounding of swift heavy ion impact to estimate temperature. The radius in which the nanoparticles are expelled will be compared to the i-TS model calculations [6].

Self-supporting amorphous SiO₂ (a-SiO₂, thickness 20 nm) and amorphous SiN (a-SiN, thickness 30 nm) films were purchased from Structure Probe, Inc. and Silson Ltd, respectively. A small amount of gold was vapor deposited on one side of the films at room temperature. The gold-deposited films were irradiated with 1.11 MeV C₆₀²⁺ ions and 420 MeV Au ions at normal incidence to a fluence of $\sim 5 \times 10^{10}$ ions/cm². In the irradiation of 420 MeV Au ions, a carbon foil (20 μ g/cm²) was placed in front of the samples to acquire an equilibrium charge state. This carbon foil was also used as a collector foil, i.e. used to capture particles emitted

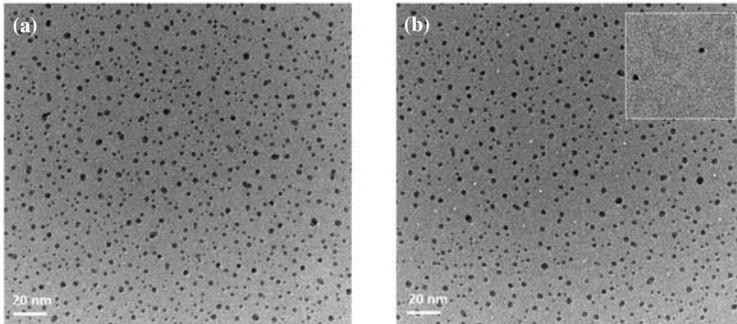


Fig. 1 TEM bright field images of gold-deposited a-SiO₂ films: (a) The as-deposited sample, (b) the samples after irradiation with 420 MeV Au ions on the rear surface. The ion tracks are seen as bright spots. The gold nanoparticles disappeared from the vicinity of the ion track. The inset of Fig. 1(b) shows a TEM image of a collector foil.

from the target during irradiation. The irradiation was performed either on the gold-deposited surface (will be referred to as a “front surface irradiation”) or on the rear surface (“rear surface irradiation”) at normal incidence. In the rear surface irradiation, a self-supporting a-SiO₂ film was placed just behind the sample (facing to the gold-deposited surface) to collect gold nanoparticles emitted from the film during the irradiation. Both the irradiated samples and the collector foils were observed using TEM (JEOL JEM-2200FS) equipped with a field emission gun operating at 200 kV.

Figure 1(a) shows an example of the TEM bright field images of the gold-deposited a-SiO₂ film observed before irradiation. There are many gold nanoparticles formed by the gold vapor deposition. The areal density, N , of these nanoparticles was measured to be 1.9×10^{12} particles/cm². The size distribution of these nanoparticles was derived from the observed TEM images. The distribution shows a Gaussian-like well-defined peak with a peak radius of 1.0 nm and a width of 0.9 nm. A similar size distribution with a peak radius of 2.2 nm and a width of 1.6 nm was also observed for the gold nanoparticles deposited on the a-SiN films. The size difference between a-SiO₂ and a-SiN is attributed to the smaller diffusivity of gold adatoms on a-SiO₂ surfaces compared to a-SiN.

Figures 1(b) shows an example of TEM bright field images of the gold-deposited a-SiO₂ film observed after the rear surface irradiation with 420 MeV Au ions. Ion tracks are clearly seen as bright spots with a diameter of about 2 nm. Looking at the vicinity of the ion track closely (Fig. 1(b)), the gold nanoparticles seem to disappear from the surrounding area of the

ion tracks. Such disappearance of the gold nanoparticles was also observed for the front surface irradiation. The distance between the ion track and the closest gold nanoparticle was measured for each ion track. The observed closest distance represents the radius of the region where nanoparticles disappeared. The distributions of the measured closest distances for the samples irradiated on the front surface (solid circles) and the rear surface (open circles) are shown in Fig. 2. The average of the closest distance is 6.3 ± 0.6 and 7.2 ± 0.7 nm for the front and rear surface irradiations, respectively. This indicates that 2.4 and 3.1 nanoparticles, on average, are removed by single Au ion impact. The probability that there is accidentally no nanoparticles in the corresponding area without irradiation is calculated to be 0.09 ($= \exp(-2.4)$) and 0.045 ($= \exp(-3.1)$), respectively, using a Poisson law. These small probabilities confirm that the nanoparticles are really removed by the Au ion impact.

The collector foils were also observed using TEM. An example of the TEM images is shown in the inset of Fig. 1(b). Very precisely circular gold particles with a radius close to those of the deposited gold nanoparticles were observed, indicating that gold nanoparticles were desorbed as liquid droplets without fragmentation from the surface of a-SiO₂ by the ion irradiation.

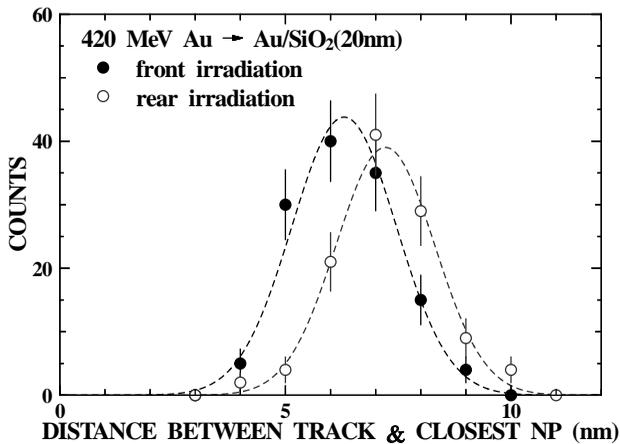


Fig. 2 Distributions of the distance between the ion track and the closest gold nanoparticle which is a measure of the nanoparticle cleared region. The results for the irradiation of a-SiO₂ with 420 MeV Au ions on the front surface (solid circles) and on the rear surface (open circles) are shown.

If the density of the nanoparticles is infinitely large, the measured closest distance R_m between the track center and the surrounding nanoparticles is equal to the radius of the nanoparticle cleared region, R_c . The actual density is, however, finite. As a result, the measured closest distance is larger than R_c . The relation between R_m and R_c can be derived using a Poisson law [8].

$$R_m = R_c + \frac{\exp(\pi NR_c^2)}{2\sqrt{N}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi N} R_c). \quad (1)$$

Using Eq. (1), R_c was estimated from the observed R_m and N . The obtained result is $R_c = 5.1 \pm 0.6$ and 6.0 ± 0.7 nm for front and rear irradiations, respectively.

Similar desorption of gold nanoparticles from substrate surfaces induced by ion irradiation was observed for various ions using the collector method [9 - 13], although the information of the nanoparticle cleared region cannot be obtained from those results. Anders *et al* studied the desorption mechanism of nanoparticles using MD simulations [7]. They simulated the motion of hemispherical gold nanoparticles (radius 3.6 nm) placed on a surface when the gold atoms are energized. The simulation was performed for various initial kinetic energies given to the gold atoms ranging from 0.13 to 1.03 eV/atom. They found that the nanoparticles are desorbed within a short time period of several ps without fragmentation when the initial kinetic energy exceeds a threshold energy, $E_d = 0.4$ eV/atom. This threshold energy is in good agreement with the melting energy of gold which is 0.4 eV/atom if the irradiation is performed at 300 K. Their detailed investigation showed that the desorption is induced by melting of nanoparticles. This is in accordance with the present observation that the gold nanoparticles were desorbed as liquid droplets without fragmentation. In view of their result, present observation indicates that the temperature rises beyond the melting point of gold in the region closer than R_c around each ion impact position.

The evolution of the temperature distribution around the impact position was calculated using the i-TS model. In the i-TS model, the energy lost by the projected ion is sheared between electrons and then gradually transferred to atoms by the electron-phonon interaction. The electron-phonon coupling parameter is related to the electron-phonon mean free path λ . For a-SiO₂, this parameter is well established ($\lambda = 3$ nm) [14]. The evolution of the temperature distribution around the ion impact position was calculated using the i-TS model and shown in Fig. 3. The induced local heating continues for more than several ps. The calculated radius of the region where the energy per atom exceeds the threshold energy for desorption ($E_d = 0.4$ eV/atom) is 7.0nm, which is roughly in agreement with the observed R_c ,

indicating that the i-TS model reproduces the temperature distribution during the track formation.

Finally the difference in R_c between the front and rear surface irradiations is discussed. A possible origin of the observed difference is the effect of δ -rays produced by the projectile ions. The δ -rays carry away the deposited energy and do not contribute to heating the place of production but do contribute in the deeper region. As a result, the deposited energy is smaller than the energy loss in the entrance region and increases with depth. The evolution of the deposited energy along the ion path was calculated using Monte Carlo simulations [15]. In the present case (420 MeV on a-SiO₂), the deposited energy increases with depth and reaches an equilibrium value at 15 nm. The deposited energy at the entrance surface is about 87% of the equilibrium one. Using the i-TS model with this value, the radii of the region where the energy per atom exceeds E_d were calculated to be 6.4 nm and 7.0 nm at the entrance and exit surfaces, respectively. These are in reasonable agreement with the observed results, 5.1 ± 0.6 and 6.0 ± 0.7 nm. The results for a-SiN films and C₆₀-ion irradiation will be presented at the conference.

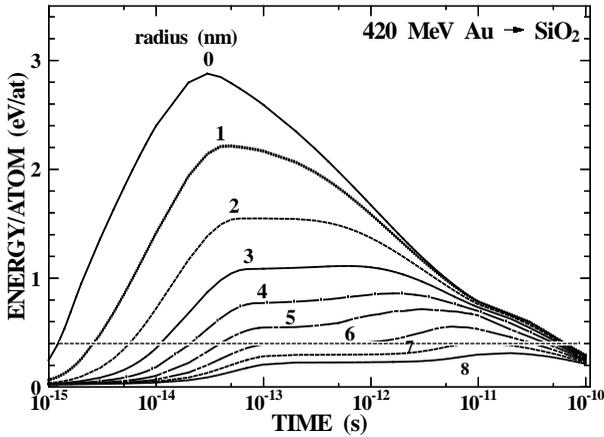


Fig. 3 Result of the calculation of the i-TS model for a-SiO₂ irradiated with 420 MeV Au ions. The energy deposited on the target atoms is shown as a function of time at different radial distances from the projectile trajectory. The horizontal line indicates the threshold energy for desorption of gold nanoparticles.

This work was performed under the shared use program of JAEA facilities. The authors thank the technical staff of the accelerator facilities at JAEA/Tokai for the 420-MeV Au-ion irradiation and the crews of the 400-kV ion implanter at JAEA/Takasaka for the C₆₀-ion irradiation. This work was partly supported by JSPS KAKENHI Grant Number 26246025.

1. A. Dunlop and D. Lesueur, *Radiat. Eff. Defects Solids* **126**, 123 (1993).
2. A. Meftah, J.M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **237**, 563 (2005).
3. L.E. Seiberling, J.E. Griffith and T.A. Tombrello, *Rad. Eff.* **52**, 201 (1980).
4. L.T. Chadderton and H.M. Montagu-Pollock, *Proc. R. Soc. London A* **274**, 199 (1996).
5. E.M. Bringa and R.E. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 165501 (2002).
6. M. Toulemonde, W. Assmann, Ch. Dufour, A. Meftah, F. Studer, C. Trautmann, *Mat. Fys. Medd.* **52**, 263 (2006).
7. C. Anders, I. Baranov, S. Della-Negra, V. Domaratsky, M. Fallavier, A. Novikov, V. Obnorsky, K. Wien, S. Yarmiychuk, G. Ziegenhain, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. Phys. Res., Sect. B* **267**, 2503 (2009).
8. K. Nakajima *et al*, in preparation
9. I. Baranov, A. Novikov, V.V. Obnorskii, S. O. Tsepelevich, B. N. Kozlov and I. I. Pilyugin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **65**, 177 (1992).
10. B. Satpati, D. K. Goswami, S. Roy, T. Som, B. N. Dev, P. V. Satyam, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **212**, 332 (2003).
11. I. Baranov, S. Della-Negra, M. Fallavier, S. Kirillov, Y. Le Beyec, A. Novikov, V. Obnorskii, K. Wien, S. Yarmiychuk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **245**, 184 (2006).
12. I. Baranov, M. Galaktionov, G. Gusinsky, S. Kirillov, V. Naidenov, V. Obnorskii, S. Yarmiychuk, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **263**, 389 (2007).
13. I. Baranov, S. Della-Negra, V. Domaratsky, A. Chemezov, A. Novikov, V. Obnorsky, M. Pautrat, Chr. Anders, H. M. Urbassek, K. Wien, S. Yarmiychuk, E. Zhurkin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **266**, 1993 (2008).
14. P. Kluth, C. S. Schnohr, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, D. J. Sprouster, R. Giulian, M. C. Ridgway, A. P. Byrne, C. Trautmann, D. J. Cookson, K. Nordlund, and M. Toulemonde, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 175503 (2008).
15. B. Gervais and S. Bouffard *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **88**, 355 (1994).

New phenomena in 2D-layer irradiation with low energy ions

Thomas Michely

II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Germany

By combining ion beam experiments and atomistic simulations we study the production of defects in graphene on Ir(111) under grazing incidence of low energy Xe ions. We demonstrate that the ions are channeled in between graphene (Gr) and the substrate, giving rise to chains of vacancy clusters with their edges bending down toward the substrate. These clusters self-organize to a Gr nanomesh via thermally activated diffusion as their formation energy varies within the graphene moiré supercell [1].

Moreover, we investigate the annealing behavior of normal incidence irradiation damage. We find that upon annealing nanoplatelets form at the Gr/Ir(111) interface resulting from material trapped underneath the Gr sheet. Making use of the nanoplatelet formation phenomenon, we measure the trapping yield as a function of ion energy and species. Thereby, complementary to the sputtering yield, the trapping yield is established as a quantity characterizing the response of supported 2D materials to ion exposure [2]. Our findings shed light on the microscopic mechanisms of defect production in supported 2D materials under ion irradiation and pave the way toward precise control of such systems by ion beam engineering.

Figure 1a shows a topographic image of the fully Gr covered Ir(111) surface after ion bombardment. The typical moiré superstructure of graphene/Ir(111) is visible as a hexagonal lattice of depressions (lattice constant of 2.53 nm). It is due to the different registry of the carbon atoms with respect to the substrate inside the incommensurate supercell [10.32×10.32 graphene cells on 9.32×9.32 Ir(111) cells]. In the TOP region, the carbon ring is centered above an atom of the metal surface, whereas in the HCP (FCC) region, the center of the ring is situated above a 3-fold hollow site of hcp (fcc) type (see inset of Figure 1a for an atomically resolved image). This varying geometry also leads to differences in binding between the carbon layer and the metal substrate (weaker in the TOP regions, stronger in the HCP/FCC regions), resulting in electron density modulations which are visible in the STM topographs. The defect patterns visible in Figure 1a are caused by irradiation with 5 keV Xe⁺ ions impinging 75° off normal. The projection of the primary beam is along the close-packed $[1\bar{1}0]_{\text{Ir}}$ -direction of the iridium substrate as indicated by the white arrows. This is also along the $[11\bar{2}0]_{\text{Gr}}$ -direction of the graphene layer due to the epitaxial arrangement and consequently also parallel to the close-packed direction of the moiré pattern. Individual defect

patterns (i.e., structures caused by just one ion) can be distinguished. Each one is marked with an arrow in Figure 1a. The majority of the defect patterns extend in the direction of the incident ions, and a single pattern consists of a chain of depressions, often accompanied by bright protrusions. We tentatively interpret the depressions as holes in the graphene layer. Due to the stochastic nature of damage formation by ion irradiation the quantities characterizing an individual pattern show a broad distribution around their mean values. We defined several measures to characterize the damage patterns; see Table 1. The longest patterns observed have up to nine depressions and extend over more than 20 nm. For a fraction of $f_{\text{prot}} = 0.81 \pm 0.02$ of patterns the holes are accompanied by bright protrusions of ≈ 0.2 nm in height.

To understand the damage formation in detail, we carried out atomistic simulations at the classical MD level of approximation. An example of the irradiation simulations is presented in Figure 1b, which shows a time-lapse side view of an impact that caused the formation of $N = 4$ holes and extends over $d = 10.4$ nm. The image illustrates the Xe ion path (impinging from the left) with red spheres at a time interval of $\Delta t = 2$ ps, revealing an oscillatory motion at the graphene/metal interface: The ion first penetrates the graphene layer after which it is repeatedly reflected at the metal surface and the carbon sheet. The impacts on graphene result in carbon sputtering, causing a track of holes

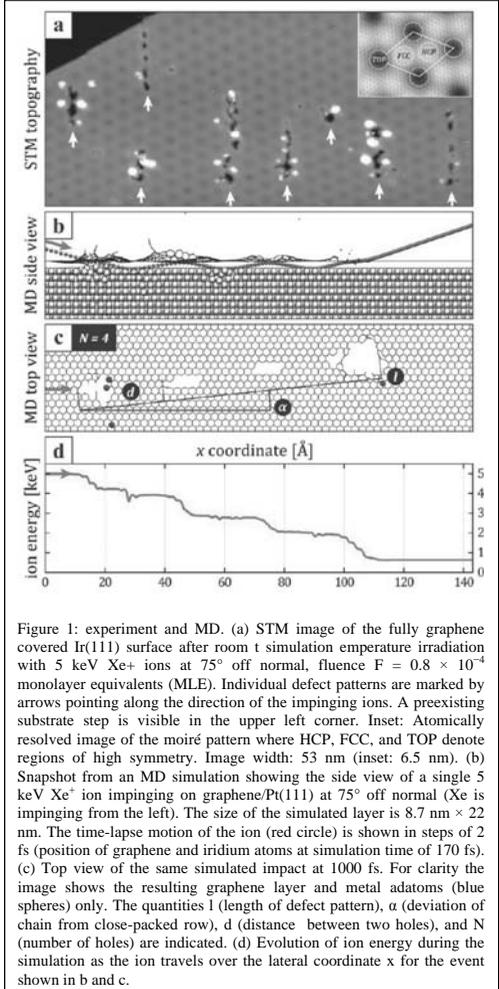


Figure 1: experiment and MD. (a) STM image of the fully graphene covered Ir(111) surface after room temperature irradiation with 5 keV Xe⁺ ions at 75° off normal, fluence $F = 0.8 \times 10^{-4}$ monolayer equivalents (MLE). Individual defect patterns are marked by arrows pointing along the direction of the impinging ions. A preexisting substrate step is visible in the upper left corner. Inset: Atomically resolved image of the moiré pattern where HCP, FCC, and TOP denote regions of high symmetry. Image width: 53 nm (inset: 6.5 nm). (b) Snapshot from an MD simulation showing the side view of a single 5 keV Xe⁺ ion impinging on graphene/Pt(111) at 75° off normal (Xe is impinging from the left). The size of the simulated layer is 8.7 nm × 22 nm. The time-lapse motion of the ion (red circle) is shown in steps of 2 fs (position of graphene and iridium atoms at simulation time of 170 fs). (c) Top view of the same simulated impact at 1000 fs. For clarity the image shows the resulting graphene layer and metal adatoms (blue spheres) only. The quantities l (length of defect pattern), α (deviation of chain from close-packed row), d (distance between two holes), and N (number of holes) are indicated. (d) Evolution of ion energy during the simulation as the ion travels over the lateral coordinate x for the event shown in b and c.

in the graphene layer, clearly visible in the top view of the last frame of the simulation (Figure 1c). The simulated and the experimental impact patterns show qualitative agreement which justifies our assumption that the depressions observed in experiment are indeed holes in the graphene layer. As is obvious from the plot in Figure 1d, the Xe ion loses remarkably more

Table 1. Quantitative Characterization of the Defect Patterns^a

| | exp. | σ | sim. | σ |
|----------------------|------|----------|------|----------|
| \bar{N} | 2.7 | 1.8 | 2.6 | 1.5 |
| \bar{l} (nm) | 8.9 | 4.2 | 7.3 | 4.0 |
| \bar{d} (nm) | 2.3 | 0.9 | 3.1 | 1.1 |
| $\bar{\alpha}$ (deg) | 1.3 | 8.9 | 0.2 | 6.4 |

Comparison of experimental (exp.) and simulation (sim.) results for average values of several measures for the defect patterns induced by ion irradiation, along with their respective standard deviations (σ): average number N of holes that can be associated with a single impact, average length l of the damage patterns defined as the distance between the first and the last hole of a chain l , average distance d between two holes, and average angle α of the line joining the first and the last hole with respect to the close-packed $[11\bar{2}0]_{Gr}$ direction.

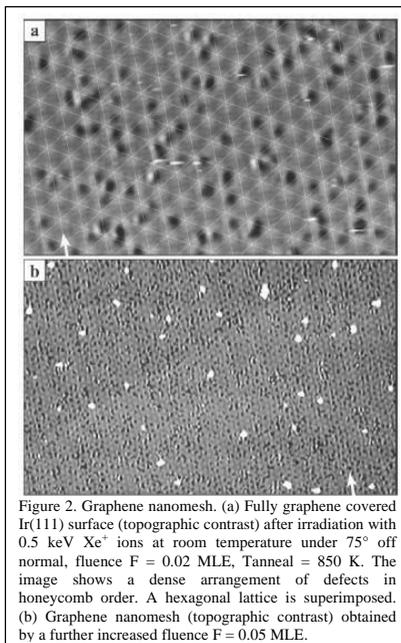
energy upon encounter of graphene as compared with the collisional contact with the Ir(111) surface. This difference originates from a much larger ion to target atom mass ratio for Xe to graphene compared with Xe to the substrate. The averaged results of the simulations are presented along the experimental ones in Table 1, showing a good quantitative agreement without using any fitting parameters. We point out that the experimental and theoretical value for the distance between two holes d is in line with a simple geometrical model of the oscillation period which yields $d = 2h \tan 75^\circ = 2.53$ nm, using $h = 0.338$ nm for the height of the graphene sheet above the metal.

The guided motion of the ion in the interface region is analogous to subsurface channeling observed earlier for the case of pristine crystal surfaces [3] For the given ion energy and angle, the projectile penetrates the topmost crystal layer and is guided in between this layer and the one underneath parallel to the surface. Consequently the ion is trapped between the layers until it can dechannel after a comparably unlikely scattering event. Our experiments reveal that such a channeling process is also possible at the interface of two different materials. The Ir atoms form perfect strings with respect to the ion beam direction and possess wider shadow cones, causing better overlap as compared to the C atoms. In addition to interface channeling we also observed some cases of subsurface channeling; that is, the ion prepenetrates the Gr layer and the topmost Ir layer and conducts a channeling motion underneath the Ir(111) surface layer.

Besides supporting our interpretation of the experimental results, the MD simulations also lead to insight not directly accessible via experiment: We find that 34% of the ions are reflected into vacuum upon their first impact to graphene, but still leave significant damage behind. Of the penetrating ions, 41% end up between the graphene and the substrate, while 13.5% are buried in the metal and 45.5% escape into vacuum, penetrating the graphene a

second time. The probability for the ion to penetrate the graphene sheet from below is significant (22% per impact). In consequence, only an ion encountering a lucky streak can travel in the interface considerably further than average, explaining the broad distribution of the relevant quantities. Regarding the sputtering yield of metal atoms, it is decreased in the presence of graphene from $Y_{\text{sub}} = 8.3$ for the pristine surfaces (200 simulations on a Pt target without the graphene layer were conducted in order to obtain this value) to $Y_{\text{sub}} = 0.65$. The sputtering yield for carbon is $Y_{\text{C}} = 17.0$. For the example shown in Figure 1, 27 carbon atoms but zero Pt atoms were sputtered. We also determined the adatom yield by carrying out a subset of simulations over an extended time (20 ps). The adatom yield thus determined is $Y_{\text{ad}} = 33$. It varies significantly between different impacts and is highest for the 19% of events where subsurface channeling takes place.

The strongly varying potential energy landscape for vacancies opens a path for ion beam structuring of graphene on Ir(111): For the right combination of vacancy defect creation, migration, and annihilation it should be possible to enable vacancy relaxation within one moiré cell, while at the same time avoiding complete defect annealing by staying below the onset of intercell diffusion of vacancy agglomerates. Thereby one could create a graphene sheet with an ordered array of holes, constituting a graphene nanomesh at a 2.53 nm scale. For an ideal nanomesh, one vacancy aggregate has to be present in every single moiré cell. In addition, secondary effects like Ir sputtering have to be suppressed. These conditions can be met by reducing the ion energy ($E = 0.5$ keV) while at the same time increasing ion fluence substantially. The sample topography for $F = 0.02$ MLE and after annealing to 850 K is shown in Figure 2a. The holes are arranged in a partially occupied honeycomb lattice. We superimposed a hexagonal lattice associated with the TOP regions of the moiré. Therefore it is obvious that the holes are never located in the TOP regions but prefer the HCP/FCC regions. This preference is also predicted by



DFT calculations [1]. The fraction of defective moiré cells amounts to $p \approx 0.3$. For further increased fluences $F = 0.05$ MLE (see Figure 2b), the defect pattern exhibits a denser arrangement, showing a single component in the Fourier transform (not shown). The presence of sharp reflexes confirms that the positions of the holes are correlated.

We now change to normal

incidence sputtering. After room temperature irradiation and subsequent annealing to 1000 K we find bulges of well defined height in the Gr sheet. Apparently trapped material forms nanoplatelets of monolayer height underneath the sheet. We measured the trapping yield as function of ion energy (compare Figure 3) and species [2] and discuss the nature of the trapped material.

Contributions to this work by C. Herbig, A. V. Krasheninnikov, S. Standop, O. Lehtinen, G. Lewes-Malandrakis, F. Craes, J. Kotakoski, C. Busse, E.H. Åhlgren, and W. Jolie are gratefully acknowledged.

1. S. Standop, O. Lehtinen, C. Herbig, G. Lewes-Malandrakis, F. Craes, J. Kotakoski, T. Michely, A. V. Krasheninnikov, C. Busse, Nano Lett. 13 (2013) 1948.
2. C. Herbig, E.H. Åhlgren, W. Jolie, C. Busse, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, T. Michely, ACS Nano 8 (2014) 12208.
3. A. Redinger, S. Standop, Y. Rosandi, H.M. Urbassek, and T. Michely, New J. Phys. 13 (2011) 013002

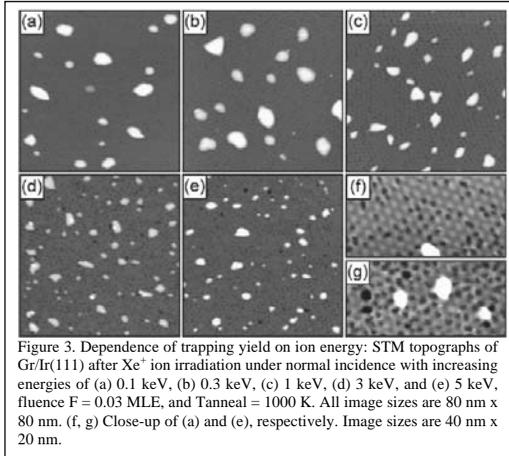


Figure 3. Dependence of trapping yield on ion energy: STM topographs of Gr/Ir(111) after Xe^+ ion irradiation under normal incidence with increasing energies of (a) 0.1 keV, (b) 0.3 keV, (c) 1 keV, (d) 3 keV, and (e) 5 keV, fluence $F = 0.03$ MLE, and $T_{\text{anneal}} = 1000$ K. All image sizes are $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$. (f, g) Close-up of (a) and (e), respectively. Image sizes are $40 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$.

TECHNOLOGICAL APPLICATIONS OF PLASMA SURFACE INTERACTIONS

A. Pisarev

*National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, Russia,
e-mail: pisarev@plasma.mephi.ru*

Introduction

Plasma is the fourth state of matter, which is characterized by a high intrinsic temperature. Interaction of this substance with matter leads to serious consequences both for the matter and the plasma. Many effects of plasma-surface interactions are used for practical purposes, and this brief review gives some examples. We will concentrate on applications of low temperature plasma, which is characterized by the electron temperature below 10^5 K.

Various types of discharges are used in technological processes: arc, magnetron, glow, spark, barrier, corona, RF, jets, and high frequency microwave discharge.

Plasma particles (electrons, ions, atoms, and molecules) as well as light radiation by plasma interact with solid surface leading to many effects. Among them are: sputtering of atoms of the material, desorption of the adsorbate, activated chemical reactions on the surface emission of electrons, implantation of ions and atoms, radiation of light, transformations of the material structure, chemical reactions, melting, re-deposition of sputtered atoms, charging of the material. Below we consider examples of these effects used in industry.

Charging.

Charging of material due to plasma surface interactions is commonly observed if the material is insulated or if the conductivity of the material is low. Charging can arise due to income of ions or electrons and due to electron emission under impact of particles and light from plasma. Corona discharge at atmospheric pressure is mainly used for charging in technological processes. Corona appears between "sharp" and "flat" electrodes at relatively high voltage applied.

A classic example of using this effect is photocopying where a cylindrical drum with photoconducting coating is charged by a negative corona wire as the first step of the photocopying process. Another example is collection of dust in chemical, metallurgical, and electro and heat producing plants, which are environmentally unfriendly. The dust containing exhaust is directed through plasma created by corona where dust particles become negatively charged and attract to positively charged electrodes being collected in this way.

Sputtering

Sputtering of plasma facing materials takes place due to ion bombardment, which leads to emission of mainly neutral atoms due to kinetic collisions (so called physical sputtering). A particular case of sputtering is chemical or reactive sputtering that involves chemical reactions between plasma particles and solid. A sufficient energy above the sputtering threshold is necessary for physical sputtering, which is of the order of tens to hundreds eV.

Sputtering is used to remove thin surface layers and etching of the surface. Typical examples can be found in the semiconductor industry where sputtering is used for plasma ashing to remove the photo resist layer from a wafer after etching, for the stress relief etching of wafers after cutting and grinding process, for recess etching in through-silicon-via technology where chips are vertically stacked together to produce 3-D integrated circuits, for chip decapsulation for quality control and fault analysis, and others. In these applications various reactive plasmas and ion sources are used to minimize damage of delicate parts of treated objects.

Sputtering is used also to remove thin layers of metals before deposition of coatings. This is necessary sometimes to remove a layer damaged during previous steps of the technological chain or to increase the roughness of the surface for better adhesion, etc.

Sputtering is used also in many surface diagnostic devices. Sputtering leads to emission of particles, which can be detected by various means giving information on surface composition. Typical example is secondary ion mass spectrometry where plasma ion source is used for sputtering of analyzed samples and secondary ions are analyzed by a mass spectrometer. Another example is sputtering by glow discharge or spark with subsequent optical analyses of excited states of emitted particles.

The most common example of sputtering application is sputter deposition. Atoms sputtered from a target material are deposited on a substrate creating various functional coatings. The “working horse” for sputter deposition in industry is the magnetron discharge, which is characterized by high rate of deposition, well controlled process and film characteristics, and good cost efficiency. The latter is very important for industrial applications. The simplest magnetron is formed by a flat cathode with a ring magnet beneath. Electrons move along long trajectory in strong and strongly non-uniform magnetic field leading to high efficiency of ionization. Various types of magnetron discharge schemes have been developed. These are balanced, unbalanced, dual, inversed, hollow electrode, profiled electrode, cylindrical, back-to-back and other magnetron schemes. Magnetrons are usually fed by DC or RF AC voltage. Last years, high current and high power impulse magnetrons have

been developed, which give unique opportunities for deposition. Various materials including pure metals, metal alloys, steels, chemical compositions of metals (like nitrides, carbides, oxides, borides, etc), carbon based structures, and ceramics can be deposited. Magnetron sputter deposition is widely used to improve wear resistance of cutting tools and machine parts, to decrease corrosion in building industry, automobile industry, aviation, medicine, etc, to create decorative and functional optic coatings for many applications, to deposit thin layers in semiconductor industry, to create permeation barrier coatings for food packaging and other applications, etc. Industrial magnetrons are different in shapes and dimensions, which vary from several centimeters to several meters. Largest magnetron systems are used for deposition of functional and decorative coatings on building glasses with the surface of about 20m², and lines for deposition of such coatings are 150-200 m long.

Besides magnetrons, other discharges are used for sputter deposition. Arc discharge is one of them. Arc is a high power, high current, low voltage discharge. Advantages of arc-PVD are: high level of ionization (30-100%), high velocity of ions (10 km/s), very high rate of deposition (10⁻²-10⁻³ μ/sec). Disadvantages of arc-PVD are: high temperature of the substrate and large amount of macro-particles or droplets on the substrate surface. To remove droplets the filtered arc is used, where droplets and neutral particles are magnetically separated. This inevitably reduces the deposition rate.

Decomposition and desorption

Plasma particles and radiation can lead to decomposition and desorption of the adsorbate and thin layers on the surface. This effect can be due to either direct excitation of adsorbed molecules by plasma particles and light or heating of the surface by intensive plasma flux on the surface. Practically any plasma can be used for this purpose both in vacuum and at atmospheric pressure.

This effect leads to cleaning and activation of the surface and it is widely used as a preliminary technological step that leads to better adhesion of subsequently deposited layers. Cleaning is the obligatory step before deposition of any coatings. This effect can lead to decomposition and removal of thin polymer layers deposited on the surface. For example, in the semiconductor industry, activation and cleaning by plasma are used for wafer cleaning and organic contamination removal, for better bonding of thin films to silicon wafers (for example metal oxide removal for metal-metal bonding), enhanced wettability for improving liquid flow over wafer surfaces, photo resist etching by production of volatile molecules or production of radicals ready to subsequent chemical reactions, etc. Sterilization by corona and

barrier discharge is widely used in medicine and for disinfection and cleaning water. Increase of wettability by plasma provides a surface that is more receptive to inks, coatings, or adhesives. This is used before deposition of various layers for various purposes, e.g. before painting of automobile and aircraft parts, for pretreatment of rolled polymer films before metallization, etc.

Melting

If the energy flux coming to a surface from plasma is very high, the surface melts. Melting happens sometimes in magnetron discharges due to micro arcs, and this is an example of the negative effect as the melted drops are deposited on the substrate worsening films characteristics. At the same time, plasma melting has many useful applications.

Typical instrument for melting is the electric arc at atmospheric pressure. The arc is used for mass production of high quality steels and alloys in large electric arc furnaces.

Arc discharge is also used to generate the plasma torch, which is a discharge between two coaxial cylindrical electrodes and the gas blown through the nozzle at atmospheric pressure. Melting in the plasma torch has many applications. It is used for high quality cutting and welding of metals, particularly in production of hulls of ships. It is used for powder deposition of metals and ceramics for production of protective coatings and repairmen of metal parts of machines. In this process, a powder of powder suspension is introduced in the torch chamber leading to melting (or increasing of the temperature) of powder particles, which get a high speed in the plasma jet and reliably stick to the substrate.

Rather new application of plasma melting is waste processing by using large high power plasma torches. Any wastes can be utilized: toxic compounds break down to elemental constituents, organic materials gasify or melt, inorganic materials melt and immobilized in a rock-like vitrified mass. Examples of utilized wastes are: heavy metals, radioactive wastes, industrial sludge, municipal solid waste, liquid/solid organic wastes, asbestos, chemical wastes, medical wastes, microbiological agents, plastics, used tires, petroleum residues, solvents, pesticides, etc. This process is used for plasma vitrification for hazardous (radioactive e.g.) waste disposal by producing glass ingots immobilizing heavy metals.

Implantation

Plasma ions and neutral atoms have rather high energy and easily penetrate through the plasma-facing surface being implanted within the near surface layers and deeper in the bulk.

They can also diffuse deeper in the bulk leading thus to modification of the material both near the surface and in the bulk. This effect is often used for giving the metal new properties.

For a long time ion guns have been used for implantation of dopants in semiconductor industry. Ion implantation is often used in sputter deposition techniques by biasing the sample to extract plasma ions, which change the structure of deposited films making it dense. Recently, a technique of plasma immersion ion implantation has been developed. A sample is immersed in RF plasma, and high voltage is applied to the sample, which accelerates plasma ions to the sample. The bias is applied in the pulse mode to restore plasma neutrality between the pulses.

An example of implantation of hot atoms and ions is plasma nitriding. Hot nitrogen atoms and fast nitrogen ions penetrate into metal and create a very high concentration of nitrogen leading to formation of nitride layer, which is very hard, wear resistant, and corrosion resistant. This technology has been developed to substitute traditional technologies of nitriding in gas and molten salts. It is now effectively used in production automobiles, aircrafts, hydraulic, oil and gas, machining tools, weapon, and many others.

Light emission

Light emission under plasma impact takes place due to excitation of atoms on the plasma-facing surface with subsequent relaxation of atoms with emission of light. Depending on the excitation energy brought by plasma and emitting atoms, one can obtain emission in UV to X-ray range.

Typical example of usage of light emission effect is the fluorescent lamp. Rare gas plasma with mercury vapors radiates UV, which excites atoms of luminophor on the wall of plasma containing tube, which in turn emits lights. Plasma displays work similarly: the discharge takes place in small cells, which radiate either red or yellow or green light depending on type of luminophor; and three cells are combined in a pixel.

Conclusion

All processes of plasma surface interactions we know are used for technological applications. The field of possible application of this knowledge is very broad, and activity in the field of industrial technologies based on plasma-surface interactions is very intensive.

Секция 1. Распыление, структура поверхности, десорбция

Section 1. Sputtering, surface structure, desorption

LOW-ENERGY INTERACTION OF METAL CLUSTER IONS WITH SURFACES

M. Hanif and V.N. Popok

*Department of Physics and Nanotechnology, Aalborg University, 9220 Aalborg, Denmark
e-mail:vp@nano.aau.dk*

Ion-beam treatment of materials is one of the widely applied methods for a number of research and industrial purposes. Along with traditional monatomic species, atomic or molecular clusters (aggregates of atoms or molecules) have attracted significant attention during the last two decades [1-3]. One of advantages of cluster beam technique is in possibility to control cluster sizes from a few up to many thousands of constituents. This paves a way for investigation of fundamental physical aspects of the transition from the atomic scale to bulk material [4]. On the other hand, finite size effects in supported (deposited) clusters, which are often called nanoparticles (NP), lead to specific properties providing a significant impact over a range of fields such as electronics and optics, biology and medicine, catalysis and other nanotechnology-related branches [1, 5-8]. Increase of cluster kinetic energy provides a possibility to apply this technique for shallow doping, sputtering and polishing [2, 3, 8, 9]. In the recent years, clusters of inert gases and fullerenes have become a powerful tool in secondary ion mass spectrometry [10].

In this paper, however, we would like to focus on the low-energy deposition of metal clusters, so-called soft landing. In this regime, the kinetic energy per cluster atom or molecule should be much below the binding (cohesive) energy of the cluster constituents. The soft landing does not lead to cluster fragmentation, i.e. the cluster preserves its composition. However, the shape can be slightly distorted compared to that in the gas phase due to the physisorption and formation of van der Waals bonds with surface atoms (see schematic picture in Fig. 1). Study of soft landed clusters is driven by the efforts to utilise the above-mentioned unique properties of supported metal NPs for applications. A number of studies were carried out and it was shown that surface diffusion of clusters must be considered [11]. Since the activation barrier strongly depends on the cluster-surface bonding, cluster mobility is favored on weakly interacting materials, such as graphite or amorphous carbon. If the lattice mismatch between the cluster and the substrate is significant, vibrational coupling between these can overcome the small energy barrier of the surface potential, thus, leading to Brownian-like motion of the cluster [12]. Particles moving on the surface can meet and interact yielding two main possible scenarios: coalescence and agglomeration. Coalescence leads to merging of two (or more) clusters and the formation of a single larger particle with

potentially different shape. This is preferable regime for small clusters. In the case of metal clusters consisting of hundreds or thousands of atoms the tendency is to agglomerate and form islands [12, 13]. Clusters are also tended to be immobilized at natural defect on the surfaces. One of the very well-known phenomena is collection of NPs at step edges of graphite [14].

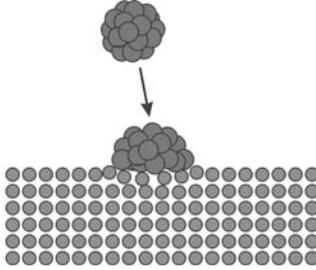


Fig. 1. Schematic picture of cluster deposition.

Despite of a significant number of publications on cluster soft-landing many fundamental physical questions still have to be answered. In the current work we study soft-landing of size-selected silver clusters on a few different substrates to resolve some issues related to surface arrangement of clusters which are of practical importance for a number of applications.

In the experiments, magnetron sputtering cluster apparatus (MaSCA) shown in Fig. 2 is used. The setup consists of several vacuum chambers. For cluster production a commercial source, NC200U from Oxford Applied Research, is connected to the source chamber. In the source, target material is sputtered into an aggregation region where clusters are formed and then expanded into the source chamber. More details about the process of magnetron sputtering can be found elsewhere [15]. Thereafter, the clusters are collimated into a beam by a skimmer. After the skimmer, the cluster beam enters the ion optics. By Einzel lens and two pairs of deflectors the beam parameters are adjusted to enter the electrostatic quadrupole mass selector (EQMS) where clusters are size selected. EQMS consists of four equally distance hyperbolic electrodes surrounded by a grounded shield. These electrodes are divided into two pairs which can be biased (U_{QP}) with opposite polarity, thus, bending the beam of charged clusters of desire masses for 90° into the deposition chamber. For details of the procedure see [15]. To measure intensity of the beam, Faraday cups are used. All chambers are evacuated by turbomolecular pumps (from 230 to 1250 l/s) backed by rotary vane pumps. Using differential pumping a background pressure of 1.0×10^{-7} mbar is reached in the deposition chamber.

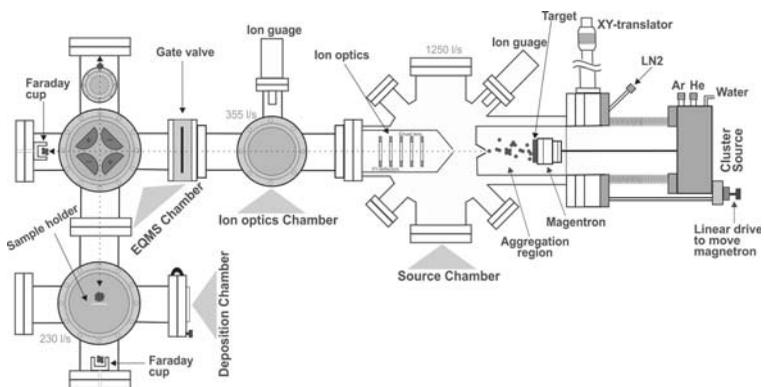


Fig. 2. Schematic drawing of MaSCA.

A silver target of 99.99% purity (from Goodfellow Ltd) is used for cluster production. Size-selected Ag_n clusters are deposited on clean Si(100), highly ordered pyrolytic graphite (HOPG), quartz and quartz spin-coated by 50 nm thick films of polymethylmethacrylate (PMMA) at room temperature. Deposition time is typically varied between 15-30 min to get considerable surface coverage. Cluster kinetic energy is kept in so-called thermal regime providing good conditions for soft-landing from the gas phase where the clusters are assumed to be close to spherical shape. Supported NPs are studied by atomic force microscopy (AFM) in tapping mode using Ntegra Aura nanolaboratory from NT-MDT. Samples with clusters deposited on quartz and PMMA/quartz substrates are also investigated by optical transmittance spectroscopy using Perkin Elmer High Performance Lambda 1050 spectrometer in the interval of wavelengths $\lambda = 300\text{-}750$ nm.

The clusters inside the source are formed in different sizes from a few up to many thousands of atoms; significant fraction of clusters is ionized. The cluster sizes can be tuned by varying the discharge power, flows of sputtering (Ar) and aggregation (He) gases as well as aggregation length in the source. The size (mass) selection is defined by the geometry of EQMS and to the large extent by voltages applied to the electrodes. Relatively low voltages allow selection of smaller in size (light mass) clusters while with the voltage increase larger (heavier) particles can be selected. Size of the particles is estimated from AFM measurements. Earlier experiments [15] showed that shape of the deposited metal clusters is only slightly deviate from the spherical; the particles became a bit flattened on Si. Thus, the measured height is assumed to be almost equal to NP diameter. In the series of depositions the following EQMS voltages $U_{QP} = \pm 100, \pm 300, \pm 500, \pm 900, \pm 1400, \text{ and } \pm 2000$ V are applied.

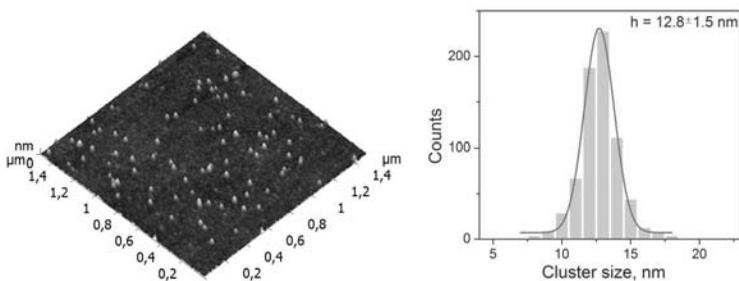


Fig. 3. AFM image of silver clusters on silicon deposited at $U_{QP} = \pm 300$ V and histogram of height distribution.

The AFM study shows that the clusters are located on the surface randomly and they do not agglomerate even for coverages close to a monolayer of clusters. This indicates low diffusion mobility of silver clusters on Si at room temperature. An example of AFM image and corresponding height histogram for $U_{QP} = \pm 300$ V are shown in Fig. 3. Mean heights and standard deviations for silver clusters deposited in this series of experiments are presented in

Fig. 4. The fit curve demonstrates proportionality of cluster size to $\sqrt[3]{U_{QP}}$ which is expected from the theory behind mass selection in EQMS (see for details [15]).

AFM image of clusters deposited on HOPG surface is shown in Fig. 5. Comparison of mean cluster height on HOPG, which is found to be 12.7 ± 1.7 nm, with that on Si, 12.8 ± 1.5 nm, for the same U_{QP} shows very good agreement. This allows concluding that the clusters are soft landed on HOPG without significant shape corrugation. However, one can clearly see

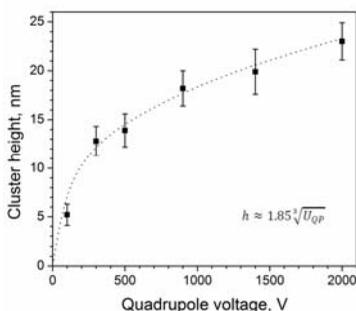


Fig. 4. Mean cluster heights (with standard deviations) for different voltages at EQMS.

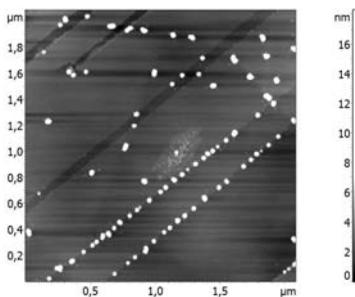


Fig. 5. AFM image of silver clusters deposited on HOPG at $U_{QP} = \pm 300$ V.

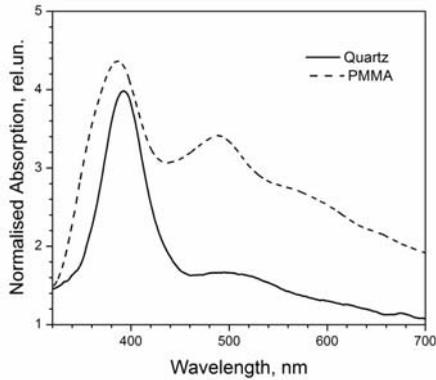


Fig. 6. Normalized optical absorption spectra for bare quartz and quartz coated by PMMA with deposited size-selected (at $U_{QP} = \pm 300$ V) silver clusters.

from the AFM image a tendency for clusters to collect at surface defects especially at the steps that is indicated by rows of clusters. In the case of deposition on quartz substrates at $U_{QP} = \pm 300$ V mean cluster height is measured to be 12.0 ± 1.9 nm which can be an indication that the clusters are more flattened on quartz compared to Si or HOPG but this issue requires further investigation. The surface location of NPs is random similar to the case of silicon. For the clusters deposited on PMMA mean height is found to be very similar to the case of quartz. The clusters are randomly spread and not making any agglomerates.

The samples with clusters deposited on bare quartz and quartz coated by PMMA (i.e. transparent in visible interval substrates) are also studied using optical spectroscopy. The spectra are shown in Fig. 6. Presence of an absorption band at wavelength $\lambda \approx 400$ nm, which is related to localized surface plasmon resonance (LSPR) on silver NPs [16], can be seen. The other less pronounced band at around 500 nm is most probably related to LSPR of interacting NPs similar to the case described in [17]. Intensity of this band is found to be strongly dependent on cluster surface coverage. With coverage decrease, i.e. increase of interparticle distance, the band has tendency to disappear, thus, supporting our suggestion on the band nature.

Good size selection and possibility to control cluster coverage by tuning the deposition time make the cluster beam technique very attractive towards practical applications. One of the directions can be formation of cluster-based plasmonic systems which are used as optical transducers for biosensors. This possibility has been recently demonstrated for protein detection [18].

1. K. Wegner, P. Piseri, H.V. Tafreshi, P. Milani, *J. Phys. D* 39 (2006) R439.
2. N. Toyoda, I. Yamada, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 (2008) 1471.
3. V.N. Popok, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* 72 (2011) 137.
4. P. Jena, A.W. Castkeman Jr., *Proc. Nation. Acad. Sci.* 103 (2006) 10560.
5. C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* 44 (2001) 1.
6. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin: Springer, 1995.
7. R.E. Palmer, S. Pratontep, H.-G. Boyen, *Nature Mater.* 2 (2003) 443.
8. V. Popok, In: *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, ed. by K.D. Sattler, Boca Raton: CRC Press, 2010, p. 19-1.
9. I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* 34 (2001) 231.
10. M.P. Seah, I.S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 228.
11. A. Perez, P. Melinon, V. Dupius et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 709.
12. N. Vandamme, E. Janssens, F. Vanhoutte, P. Lievens, C. Van Haesendonck, *J. Phys.: Condens. Mater.* 15 (2003) S2983.
13. I.M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorf, R.E. Palmer, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2819.
14. B. Klipp, M. Grass, J. Müller, D. Stolcic, U. Lutz, G. Ganteför, T. Schlenker, J. Boneberg, P. Leiderer, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 547.
15. H. Hartmann, V.N. Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen, K.-H. Meiwes-Broer, *Rev. Sci. Instrum.* 83 (2012) 073304.
16. V.N. Popok, M. Hanif, A. Mackova, R. Miksova, *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.* (2015) in press. DOI: 10.1002/polb.23682.
17. P. Mao, J. Chen, R. Xu, G. Xie, Y. Liu, G. Gao, S. Wu, *Appl. Phys. A* 117 (2014) 1067.
18. P. Fojan, M. Hanif, S. Bartling, H. Hartmann, I. Barke, V.N. Popok, *Sens. Actuators B: Chem.* 212 (2015) 377.

High resolution surface patterning with the Helium Ion Microscope

G.Hlawacek*

**Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz—Zentrum Dresden –
Rossendorf, Dresden, Germany, e-mail: g.hlawacek@hzdr.de;*

In the past years Helium Ion Microscopy (HIM) [1] has become a mature imaging and nano-modification technique. The method is best known for its high resolution imaging capabilities. In addition it provides excellent charge compensation capabilities and a high surface sensitivity [2]. With the introduction of Ne as an working gas for the used Gas Field Ion Source (GFIS) also fast and high resolution nanomachining has become possible. In the following I would like to give a brief introduction of the technique. Subsequently, I will present examples of materials modification with a highly focused Helium or Neon beam.

Introduction

HIM utilize a GFIS source to create a subnanometer beam of He or Ne ions. Field ionization of the imaging gas occurs at the apex of a metal tip. Using field evaporation this tip can be shaped in a way that only three atoms can be found at the tip apex (see fig. 1). For high resolution imaging the ion current originating from on of the three apex atoms is used to scan the sample surface in a way similar to a scanning electron microscope or focused ion beam. Thanks to the unique properties of the beam, a spot size of 0.4 nm can be realized on the sam-

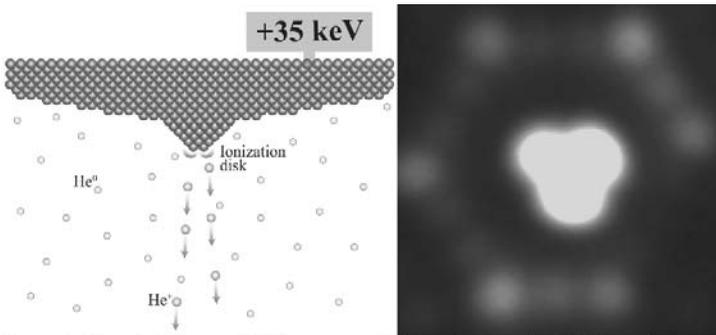


Figure 1: Sketch of the gas field ion source (left) and a scanning field ion microscope image of the actual trimer (right) used for the beam formation. Each blob corresponds to a single tungsten atom at the apex of the emitter. The brightest of the three central atoms (trimer) is selected by means of an aperture in the optical column for beam formation.

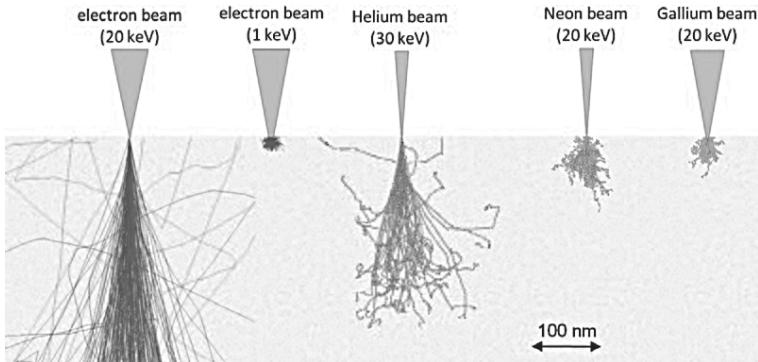


Figure 2: Comparison of different charged particle beam profiles. The interaction volume relevant for secondary electron generation is minimal for the case of a 30 keV He beam.

ple surface. For the case of He, the small cross section for nuclear scattering leads to a minimal beam broadening within the first few nanometers (see fig. 2). The secondary electrons generated within this region are therefore originating from a very small volume with a diameter on the order of 1 nm and a depth of less than 3 nm. Consequently a very high lateral resolution (0.4 nm) can be achieved.

In the Helium ion Microscope charge compensation is very effectively performed using an electron flood gun. Energy, fluence and timing parameters with respect to the primary ion beam can be optimized to achieve high resolution images of insulating inorganic and organic samples. A preceding preparation step to coat the sample with a conductive material such as gold, carbon or chromium can be omitted. Consequently, smallest features can be resolved as they will not be obscured by the conductive coating otherwise needed. In fig. 3 and fig. 4 examples for successful charge compensation are shown. A high resolution image of a diatomen is presented in fig. 3. A low magnification image is presented as an inset in fig. 3. A low magnification image of a ZnO aerogel is presented in fig. 4. Both samples have no additional conductive coating and represent complicated three dimensional structures. Such structures are difficult to coat and due their open structure present an additional challenge for charge compensation. Please note the remarkable depth of focus (DOF) in the HIM images. As a consequence of the small beam opening angle ($\sim 0.8\text{mrad}$) the DOF is usually larger than the FOV in HIM.

Using Neon one can easily mill structures with size's of only a few nanometers. Please note that compared to a classical Ga Liquid Metal Ion Source (LMIS) Focused Ion Beam (FIB), the cut quality is better and no metal implantation occurs during the final steps of e.g. cross

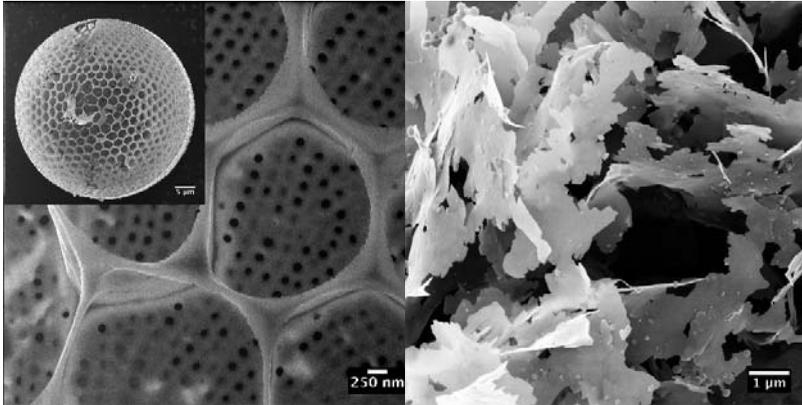


Figure 3: Detail of an uncoated Diatom. The charge compensation available in the HIM allows to image the sample without any additional coating applied. The inset presents a low magnification overview of the structure. (Sample courtesy of A. Jantschke, Bioanalytical Chemistry, TU Dresden, Germany)

Figure 4: ZnO Aerogel. The image is aquired using charge compensation. Please note the large DOF in the image. (Sample courtesy of C. Ziegler, Physical Chemistry, TU Dresden, Germany)

section polishing (see fig. 4). The first observation is related to the much smaller wings of the beam cross sectional profile for a GFIS source. The second is a big benefit for TEM or cross section preparation as it will allow for further quantitative materials composition analysis without the negative effects of a Ga staining.

In many cases materials modification can already occur at very small fluences. I will present first results of a study in which we use the nanometer sized beam of the the HIM to structure ferromagnetic stripes in an otherwise paramagnetic substrate of $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$. The necessary Neon fluences are only a few 10^{14} cm^{-2} . In fact these fluences are below or comparable to fluences necessary to obtain a high magnification image of good quality. While no damage can be detected using He as an imaging gas or a SEM, Kerr Microscopy reveals the created magnetic pattern. Please take into consideration that the material has been specifically chosen to be sensitive to a very low density of point defects. From a microscopy point of view He fluences up to a few $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ are considered save for nearly all materials [3].

On the other end of the applicable fluence range are results of noble gas implantation (He) at fluences as high 10^{24} m^{-2} into different materials. We used a variety of materials relevant for nuclear applications and implanted He at different fluences and temperatures. These experiments allow to in-situ follow the formation of nano-bubbles, surface blisters and subsequent nanostructure formation (see fig. 6). From the morphology of the formed micro-blister one

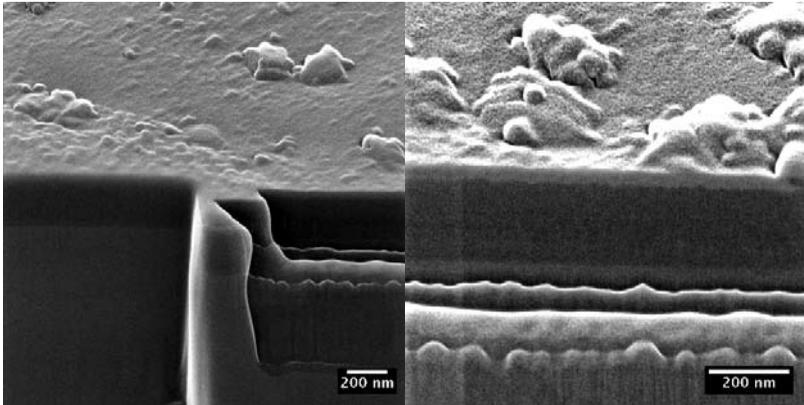


Figure 5: HIM image of Ga FIB and Ne HIM cross sections. The right part of the cut has been repolished with Ne in the HIM. The topmost carbon layer is clearly visible in the Ne polished part. (right) Detail of the Ne polished part revealing the interface between the first and second layer of the sample.

can deduce information on the properties of the nano- and micro-bubbles responsible for the formation of the surface structure. In fig. 5 results of such experiments performed on pure metals are presented. In the left panel an overview of the energy depended morphology formed in Au(111) is presented. At 15 keV no blister is formed and only a rough surface due nano-bubble cracking is visible. Increasing the helium energy to 25 keV and 35 keV results in the formation of a blister. With increasing energy the blisters form at higher fluences and reach a larger volume before cracking open. This is related to the depth of He implantation and bubble formation. The so formed blister can be analyzed in various ways. In particular we estimated the pressure inside the nano- and micro-bubbles formed in single crystalline gold to be on the order of a few GPa and several hundred MPa, respectively[4]. The morphology and size of the blisters and the surface structures formed in a later stage depend on materials properties and are in sensitive to temperature changes. In the right panel of fig. 5 the final morphology of an Iron blister is presented after the implantation of $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ He atoms at 525 K. The temperature enhanced diffusion results in the formation of rectangular nanopores. As is evident from the presented HIM image the shape and orientation of these pores is controlled by the crystallographic orientation of the surrounding material.

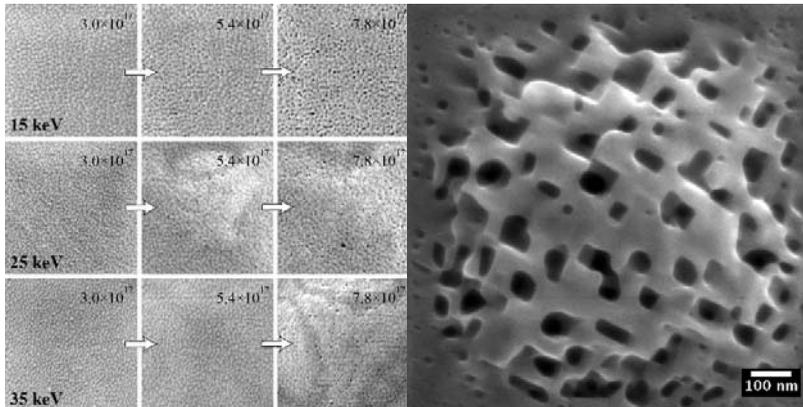


Figure 6: (left) Morphologies formed in single crystalline Gold after irradiation with He at different energies and fluences. The dark bands in particularly visible in the case of 35 keV and $7.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ are a result of channeling through the blister[5]–[7]. The implantation has been performed at room temperature. (right) Surface structure of He micro blister formed at 525 K using a helium fluence of $5 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$.

- [1] G. Hlawacek, V. Veligura, R. van Gastel, and B. Poelsema, “Helium ion microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 32, no. 2, p. 020801, Mar. 2014.
- [2] G. Hlawacek, I. Ahmad, M. A. Smithers, and E. S. Kooij, “To see or not to see: Imaging surfactant coated nano-particles using HIM and SEM.,” *Ultramicroscopy*, vol. 135C, pp. 89–94, Jul. 2013.
- [3] R. H. Livengood, S. Tan, Y. Greenzweig, J. A. Notte, and S. McVey, “Subsurface damage from helium ions as a function of dose, beam energy, and dose rate,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 27, no. 6, p. 3244, 2009.
- [4] V. Veligura, G. Hlawacek, R. P. Berkelaar, R. van Gastel, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, “Digging gold: keV He+ ion interaction with Au,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 453–460, Jul. 2013.
- [5] G. Hlawacek, V. Veligura, T. F. Mocking, A. George, R. van Gastel, H. W. Zandvliet, B. Poelsema, and S. Lorbek, “Exploiting channeling in Helium Ion Microscopy,” *Microsc. Microanal.*, vol. 18, no. S2, pp. 806–807, Nov. 2012.
- [6] V. Veligura, G. Hlawacek, R. van Gastel, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, “Channeling in helium ion microscopy: Mapping of crystal orientation.,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 501–506, Jan. 2012.

- [7] G. Hlawacek, V. Veligura, S. Lorbek, T. F. Mocking, A. George, R. van Gastel, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, “Imaging ultra thin layers with helium ion microscopy: Utilizing the channeling contrast mechanism.,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 507–512, Jan. 2012.

SPONTANEOUS PATTERN FORMATION ON ION IRRADIATED SEMI-CONDUCTOR SURFACES

S. Facsko^{*}, X. Ou[#], X. Wang[#], R. Hübner^{*}, and J. Grenzer^{*}

^{*}*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Bautzner Landstr. 400, 01328 Dresden, Germany, e-mail: s.facsko@hzdr.de;*

[#]*State Key Laboratory of Functional Material for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

Low energy ion irradiation of semiconductor surfaces induces the formation of periodic surface patterns under particular conditions. These nanostructured surfaces exhibit periodicities in the range of a few tens to hundreds of nanometers and are promising templates for producing nanostructured thin films [1]. During ion irradiation the surfaces are driven out of equilibrium by continuous creation of displacements in the sub-surface region. At room temperature (RT) the accumulation of created displacements leads to amorphization of the irradiated semiconductor surfaces. Under these conditions periodic ripple patterns with wave vector parallel to the ion beam direction are observed frequently for ion irradiation at incidence angles between 50° and 70° to the surface normal [2]. At normal incidence dot or hole patterns with hexagonal symmetry are observed for specific semiconductors, i.e. GaSb [3], InSb, GaP, or for special irradiation conditions, e.g. Ga^+ or Bi_3^+ irradiation of Ge [4, 5].

In Fig. 1 different patterns on ion irradiated Ge (001) surfaces are shown. Although the Ge (001) surface is thermodynamically stable at all temperature used in the experiments, ion irradiation induces a surface instability which is counterbalanced by surface smoothing via different relaxation mechanisms, e.g. surface diffusion, ion enhanced surface diffusion, surface viscous flow, etc. As a result a wavelength selection in the surface roughness manifests itself as a periodic surface pattern. For off-normal angle of incidence ripple patterns are

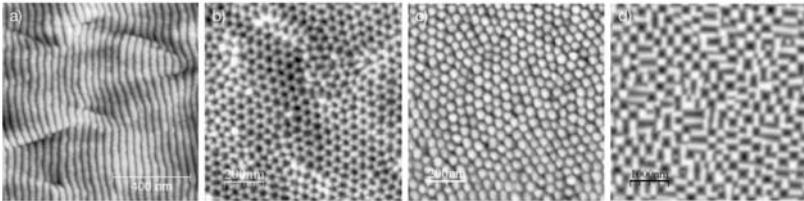


Fig. 1 AFM images of Ge surface after ion irradiation with different ion species and irradiation conditions: a) 500 eV Ar^+ at 67° incidence from the surface normal and RT, b) 5 keV Ga^+ at normal incidence and RT, c) 20 keV Bi^+ at normal incidence and 300°C , d) 1 keV Ar^+ at normal incidence and 280°C .

formed (Fig. 1a)), whereas at normal incidence hexagonally arranged holes (Fig. 2b)), mounds (Fig. 2c)) or checkerboard patterns of holes and mounds (Fig. 1d) may appear. The details of the patterns and their evolution with ion fluence are determined by the mass and energy of the ions, the ion flux and fluence, as well as the sample temperature.

At higher temperatures than RT, however, point defects created by the displacements in the ion collision cascade can diffuse longer distances, thus, vacancies and interstitial recombine or diffuse to the surface more effectively. Eventually, at temperatures higher than the recrystallization temperature, defects in the sub-surface region are annealed or diffuse to the surface before a second ion creates new defects in the same area and the surface remains crystalline. However, the average density of surface vacancies and ad-atoms is much higher than the corresponding densities in thermal equilibrium resulting in a much higher entropy. In this regime, ion irradiation creates an excess of vacancies on the crystalline surface due to sputtering. Thus, the surfaces morphology is determined primarily by vacancy kinetics although the kinetics of ad-atoms also play an important role.

In this contribution we present investigations of the evolution of Ge surfaces with different surface orientation irradiated at temperatures above the recrystallization temperature. The irradiations were done with 1 keV Ar⁺ ions at normal incidence at temperatures above 250°C which has been established to be the temperature at which the Ge surface remains crystalline even after prolonged irradiation. The samples were cut from epi-ready Ge wafers with (001) and (111) surface orientation. Irradiations were performed in a UHV chamber with a base pressure in the range of 10⁻⁸ mbar with a beam from a Kaufman ion source. During irradiation the chamber is flooded with Ar up to a pressure of 3x10⁻⁴ mbar. The flux was 1.7x10¹⁵ cm⁻²s⁻¹ and the applied fluence was in the range of 10¹⁷ – 10¹⁹ cm⁻².

In Fig. 2 atomic force microscope (AFM) images of the Ge (001) and Ge (111) surface after irradiation at 320°C are shown. On Ge (001) a checkerboard pattern oriented in the <100> direction is visible with a periodicity of 2~50 nm. On the other hand, on Ge (111) patterns with a three fold symmetry evolve with a periodicity of 150 nm.

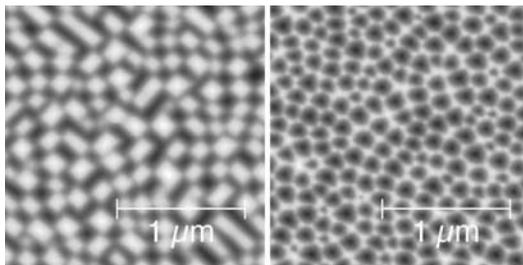


Fig. 2 Atomic force microscopy images of ion induced patterns on crystalline Ge (001) (left) and Ge(111) (right) surface.

The formation of these patterns on crystalline surfaces can be understood in analogy to the formation of 3D structures in homoepitaxy. In molecular beam epitaxy (MBE) the continuous deposition of atoms can lead to growth of self-organized 3D nanostructures [5]. One of the possible surface instability, which is responsible for the formation of islands or mounds is caused by the Ehrlich-Schwoebel (ES) barrier, i.e. an additional diffusion barrier for ad-atoms to cross terrace steps. Due to this effect the arriving atoms are trapped on a terraces and can again nucleate to form new terraces.

The same mechanism is also active on ion irradiated surfaces when the temperatures is above the recrystallization temperature. In this case bulk defects are dynamically annealed and amorphization is prevented. Now, ion sputtering is creating vacancies on the crystalline surface and the surfaces morphology is determined by vacancy kinetics. The diffusion of vacancies is also biased by the ES barrier like the diffusion of ad-atoms. Consequently, the 3D growth turns into 3D erosion. The resulting structures are inverse pyramids which are growing into the surface. The symmetry of these patterns is given by the crystal symmetry. In Fig. 3 zooms of AFM images and the 2D slope distributions of the surface patterns on Ge (001) and Ge (111) are shown, respectively. The detailed facet analysis of the patterns by the 2D slope distribution reveals that on Ge (001) $\{105\}$ facets with a polar angle of 11° exhibiting a four-fold symmetry are formed, whereas on Ge (111) $\{356\}$ facets with a polar angle of 15° are formed with a three-fold symmetry. These facets are not know to be thermodynamically stable facets in growth conditions. The $\{105\}$ facets have only been observed in heteroepitaxy, where they are stabilize by strain due to the lattice mismatch. In the case of ion erosion no strain is expected [8]. Hence, it can be concluded that these are non-equilibrium facets which are determined by the kinetics of vacancies induce by ion irradiation.

For the description of the pattern formation and evolution in reverse epitaxy a continuum equation can be used which combines the effects of ion irradiation and effective diffusion

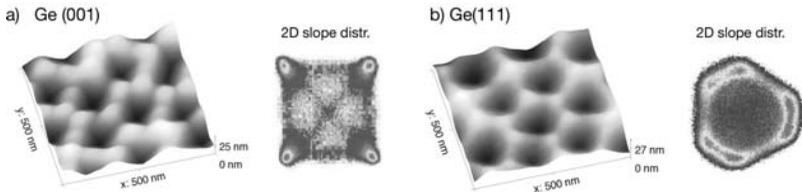


Fig. 3 Zoom ins of AFM images of patterns on a) Ge (001) and b) Ge (111) together with 2D slope distributions of larger areas of the corresponding patterns.

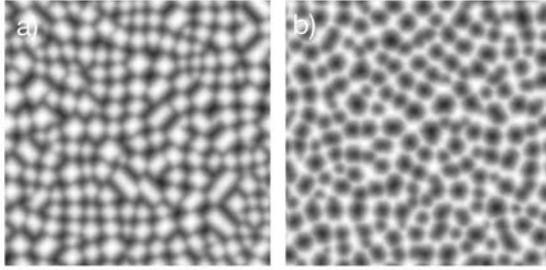


Fig. 4 Results of the numerical integration of a continuum equation for reverse epitaxy induced by ion irradiation for a) Ge (001) and b) Ge(111).

currents due to the ES barrier on the crystalline surface. For normal incidence irradiation it is known that smoothing mechanisms dominate thus we can omit an instability term induced by the curvature dependent sputtering or ion induced mass redistribution [9]. By choosing the adequate ES barrier induced surface currents and including also a conserved Kardar-Parisi-Zhang term a remarkable qualitative agreement to the experiments is achieved for both surface orientations. Ge (001) and Ge (111), respectively (see Fig. 4) [7].

Acknowledgements

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (FOR 845) is acknowledged.

References

1. J. Fassbender, T. Strache, M.O. Liedke, D. Marko, S. Wintz, K. Lenz, A. Keller, S. Facsko, I. Monch, J. McCord, *New Journal of Physics* 11, 125002 (2009).
2. W.L. Chan and E. Chason, *J. Appl. Phys.* 101, 121301 (2007).
3. S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H.L. Hartnagel, *Science* 285, 1551 (1999).
4. M. Fritzsche, A. Muecklich, S. Facsko, *Appl. Phys. Lett.* 100, 223108 (2012).
5. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, B. Liedke, R. Hübner, and W. Pilz, *Phys. Status Solidi (RRL)*, 501 (2013).
6. C. Teichert, *Phys. Rep.* 365, 335 (2002).
7. X. Ou, A. Keller, M. Helm, J. Fassbender, and S. Facsko, *Phys. Rev. Lett.* 111, 016101 (2013).
8. X. Ou and S. Facsko, *Nucl. Instr. Meth. B* 341, 13 (2014).
9. C.S. Madi, E. Anzenberg, K.F. Ludwig, and M.J. Aziz, *Phys. Rev. Lett.* 106, 066101 (2011).

SPUTTERING WITH HEAVY IONS IN THE ELECTRONIC STOPPING REGIME

Christina Trautmann¹, Walter Assmann², Marcel Toulemonde³

¹GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung and Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany

²Department für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Garching, Germany

³Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), Caen, France

Swift heavy ions with energies in the MeV to GeV range induce sputtering mainly by inelastic effects and not by elastic collision cascades. Electronic sputtering shows a strong dependence on material properties which is also known from damage processes occurring in bulk materials when the enormous local energy deposition leads to the formation of severe damage along the ion trajectories. Such tracks consist of narrow, extended cylindrical zones with a high concentration of defects or even complete amorphization. The track diameter is typically 5–20 nm while their length depends on the ion energy and may range hundreds of μm for GeV ions. To date there exists a large data set for ion-track characterizations in a large number of different materials. Given by the short time scale and nanometer size, many details of the track formation are not well understood. However, model calculations based on a two-temperature inelastic thermal spike model have shown quite good agreement with a variety of track phenomena.

In contrast, electronic surface sputtering is much less intensively investigated and experimental data are still rather limited. Part of the problem is due to the difficulty to measure absolute sputtering yields and angular distributions, requiring different techniques than for nuclear sputtering or for the damage analysis of bulk material.

This contribution presents an overview of observed electronic sputtering phenomena revealing several peculiar signatures which differ considerably from elastic sputtering in the nuclear stopping regime. A prominent characteristic is the strong dependence on the metallic or insulating character of the target. Sputtering yields of insulators can be by several orders of magnitude larger than yields of metallic targets. The structure of the target has a strong influence on electronic sputtering, e.g., the yield of an amorphous material is larger than that of a crystal. Moreover, the sputtering yield strongly depends on the energy, energy loss, and charge state of the projectile. Electronic sputtering occurs above a material dependent energy loss threshold, and there is strong evidence that for a given material the sputtering threshold is in general larger than the critical energy loss required for track formation.

Most measurements of the total number of sputtered particles (including ions and neutrals) and their angular distribution were performed by using the catcher technique in combination with elastic recoil detection analysis (ERDA) (Fig. 1). For various ionic crystals such as LiF and CaF_2 as target material, the sputtering yields vary by more than four orders of magnitude and show an unexpected angular distribution namely a sharp jet-like component, which is symmetric around the surface normal and superimposed on a cosine distribution (Fig. 2) [1,2]. Transmission electron microscopy (TEM) investigations suggests that the jet-like component is correlated with the ejection of nanocrystals of similar size (up to 10 nm), whereas outside the jet-like component, the size distribution of the particles is broad. Supported by thermal spike calculations, it seems that the projectiles create hot zones of molten or even vaporized material which are responsible for the correlated ejection of the large number of surface atoms.

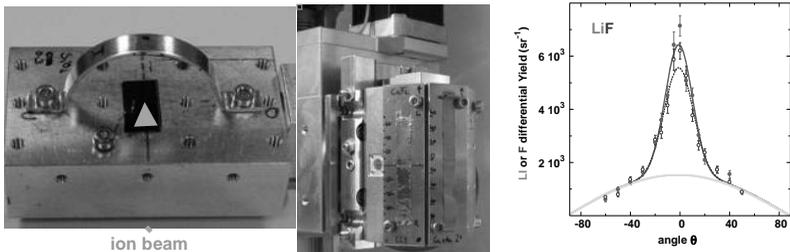


Figure1: The catcher technique uses a target holder with an arc-shaped catcher mounted perpendicular to the incident ion beam(left). After the sputtering experiment, the catcher foil is dismantled and analyzed by means of ERDA (center) yielding differential sputtering yields as a function of the azimuthal angle θ . The angular distribution (right) of Li (full red symbols) and F (open blue symbols) sputtered from the (100) surface of a single LiF crystal irradiated with 210-MeV Au ions (under 20° beam incidence with respect to the surface normal) shows stoichiometric sputtering and a broad cosine-shaped distribution (bold green line) superimposed by a jet-like component (dashed lines).

[1] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, F. Grüner, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 057602.

[2] W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann, in R. Behrisch, W. Eckstein (Eds.) 'Sputtering by Particle Bombardment', Topics in Appl. Physics 110 (2007) 401, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.

SURFACE MODIFICATION WITH HEAVY MONO- AND POLYATOMIC IONS

L. Bischoff, R. Böttger and K.-H. Heinig

*Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion-Beam Physics and Materials
Research, Bautzner Landstr. 400, 01328 Dresden, Germany
l.bischoff@hzdr.de*

Self-organization of nanopatterns on solid surfaces by ion irradiation is a well-established technique to create regular and ordered structures like ripples or dots [1-3]. Characteristics of patterns can be controlled selecting different ion species as well as by varying their energy, fluence, incidence angle or the sample temperature during irradiation. To date, mostly monatomic ions with masses between 40 (Ar) and 131 amu (Xe) were used for self-organized nanopatterning or contrary for surface smoothing. A comprehensive review is given, for example in [4].

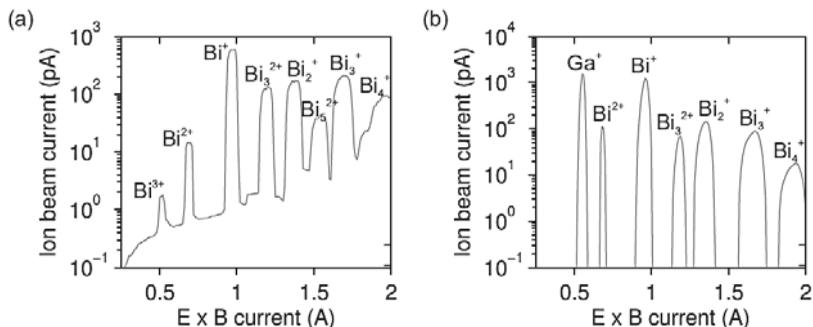


Fig. 1. Mass spectra obtained in the CANION 31Mplus ion column at 30 kV acceleration voltage. The voltage applied to the Wien filter was 25 V. (a) Pure Bi LMIS and (b) GaBi LMAIS.

Here, self-organization of periodic patterns by bombardment with polyatomic/cluster ion species with masses of up to ~835 amu is studied – a regime not explored so far. Each impact of a very heavy polyatomic projectile deposits within femtoseconds an extremely high energy density into a local, near-surface volume. The achieved energy density exceeds that of irradiation with monatomic ions of medium mass considerably, it is of the order of femtosecond laser irradiation or swift heavy ion bombardment. Therefore, compared to former ion-induced pattern formation, different pattern based on different mechanisms can be expected.

A new quality of pattern on Ge [5], Si [6] and GaAs [7] surfaces are obtained by Bi₂, Bi₃, Bi₄ and Au₂, Au₃ ion irradiation. Polyatomic ions are provided by liquid metal (alloy) ion sources (LM(A)IS) in a mass-separating 30 kV focused ion beam (FIB) system, demonstrated in Fig. 1. Results are compared to monatomic Bi and Au ion irradiation using otherwise equivalent irradiation parameters. For this, SEM and AFM were applied to investigate the pattern formation in dependence on ion species, energy per projectile atom, fluence, incidence angle and target temperature. Finally, a consistent, qualitative model for the surface evolution relating on energy density deposition sufficient for localized, transient nano melt pool formation is discussed.

Irradiations were performed in a CANION 31Mplus FIB column (Orsay Physics) operating with Bi, BiGa or AuSi LM(A)IS [8, 9]. Ion species were selected using an integrated Wien filter with a high mass resolution of $m/\Delta m \approx 35$. Using the maximum acceleration voltage ion energies of 30 and 60 keV for single and double charged ions were realized, which corresponds to 7.5 – 30 keV per projectile for clusters sizes from 4 to 1. Fluences ranged up to 10^{17} cm^{-2} . Ion incidence was varied between normal (0°) and gracing incidence (85°). For normal ion incidence the substrate temperature was additionally varied from RT to 600 °C.

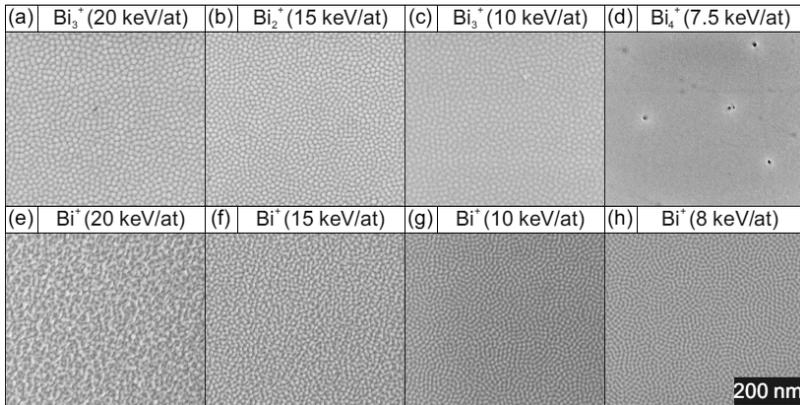


Fig 2. SEM images of Ge surfaces after irradiation at RT with 10^{17} cm^{-2} polyatomic Bi ions (a)-(d) and monatomic Bi ions (e)-(h).

Monatomic high fluence irradiation of Ge with heavy ions results in the formation of porous surface structures due to point defect related mechanisms [10]. For polyatomic ion

irradiation und normal incidence regular, hexagonal dot patterns with an inter-dot distance of 40 to 60 nm and a dot diameter of 30 to 50 nm have been observed. Moreover, the aspect ratio obtained by AFM measurements depends on the energy density deposited in Ge. For the Bi₃ ions (20 keV/at) the highest aspect ratio of nearly one has been observed. Formation of ordered patterns starts at fluences of 10¹⁵ cm⁻², which is one order of magnitude lower than for comparable patterns evolving under monatomic ion irradiation [2, 3]. To demonstrate the different behavior more in detail projectiles of the same energy per atom are compared in Fig. 2. For polyatomic ion irradiation with 20 -10 keV/at ordered dot structures were found. For lower energies due to the low penetration depth surface smoothing dominates. Monatomic irradiation results in sponge or a disordered surface pattern at decreased energy [11].

The simultaneous impact of several ions in one point causes pattern which differs dramatically from single ion impacts. According to first analysis, the energy density deposited per polyatomic ion impact on a fs time scale must exceed a threshold value to form this new kind of surface pattern. The experimentally found threshold energy deposited per Ge atom coincides with the energy per Ge atom required for melting (see deposited energies in Fig. 3).

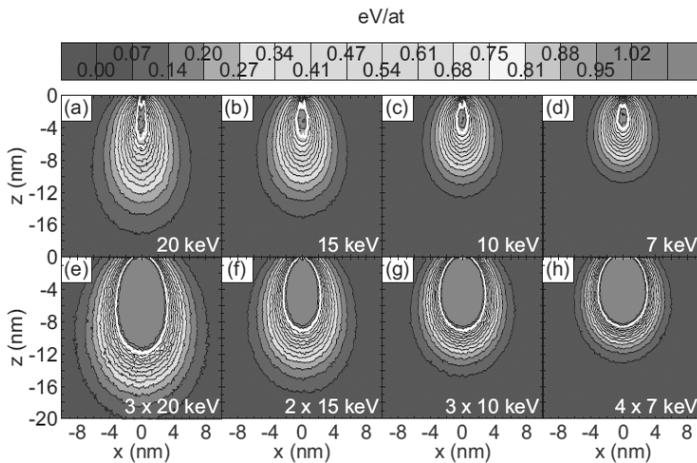


Fig. 3. Energy densities of (a)-(d) monatomic and (e)-(h) polyatomic Bi ion impacts into Ge having the same kinetic energy per projectile atom obtained by 3D TRIM [12] simulations. Material inside the thick white lines received enough energy or more to heat Ge up to the melting temperature and to overcome the heat of fusion of a-Ge. The molten volume is remarkably increasing changing from monatomic to polyatomic ion impacts. Material marked by the red area received up to three times of the energy needed for melting.

Local melting is assumed to occur, if the energy E , which is deposited by an ion into its collision cascade volume V , exceeds the latent heat of fusion L_m plus the energy needed to heat up the material in the collision cascade volume from the substrate temperature T_s to the melting temperature T_m [13]:

$$\frac{E}{N_T \cdot V} \geq L_m + c \cdot (T_m - T_s)$$

It can be predicted from this equation that local melting also occurs for monatomic heavy ion irradiation, if the substrate is additionally heated. For examination of this prediction Bi^+ irradiation was carried out at increased sample temperatures. As demonstrated in Fig. 4, e.g. for 30 keV Bi^+ irradiation of hot Ge: (1) from RT to 320 °C sponge-like structures occurred, (2) in the range from 360 to 400 °C well-ordered, self-organized dot pattern were obtained, and (3) at higher temperatures >400 °C surface smoothing was observed. Origin of these different morphologies is various dominating driving mechanisms for the surface evolution: at low temperatures vacancy clustering and void formation drives the opening of porous surfaces structures, at highest temperatures diffusion smoothes the surface. In between there is an ion energy dependent temperature regime, where local melting and resolidification destabilize the surface and facilitate the formation of ordered dot patterns [14].

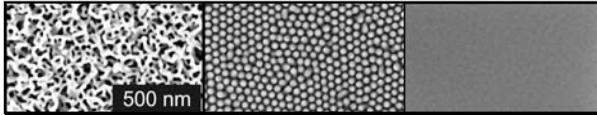


Fig. 4. Surface pattern after monatomic 30 keV Bi^+ ion irradiation of hot Ge ($F = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). The substrate temperature increases from 160 over 340 to 500 °C from left to right.

A systematic study of the morphology evolution of the Bi-Ge system in dependence on ion energy and temperature finally facilitates the transfer of this findings to different ion-target material combinations, which is demonstrated for the Au-Ge and Bi-Si systems.

The authors would like to acknowledge financial support of the German Research Foundation under contract FOR 845/Bi 508/14-1 and HE 2137/4-2 as well as W. Pilz for source preparation, B. Schmidt and S. Facsko for fruitful discussions.

- [1] R. M. Bradley and J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 2390.
- [2] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel, *Science* 285 (1999)1551.
- [3] B. Ziberi, M. Cornejo, F. Frost, and B. Rauschenbach, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 224003.
- [4] W.L. Chan and E. Chason, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 121301.
- [5] L. Bischoff, K.-H. Heinig, B. Schmidt, S. Facsko and W. Pilz, *Nucl. Instr. and Meth. B* 272 (2012) 198.
- [6] R. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, B. Liedke, R. Hübner, and W. Pilz, *physica status solidi – Rapid Research Letters* 7 (2013) 501.
- [7] L. Bischoff, R. Böttger, K.-H. Heinig, S. Facsko, and W. Pilz, *Applied Surface Science* 310 (2014) 154.
- [8] L. Bischoff, *Nucl. Instr. Meth. B* 266 (2008) 1846.
- [9] L. Bischoff, W. Pilz, P. Mazarov, and A. D. Wieck, *Appl. Phys. A* 99 (2010) 145.
- [10] I. H. Wilson, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1698.
- [11] R. Böttger, K.-H. Heinig, L. Bischoff, B. Liedke, and S. Facsko, *Appl. Phys. A* 113 (2013) 53.
- [12] J. F. Ziegler, *Nucl. Instr. Meth. B* 219-220 (2004) 1027.
- [13] R. Böttger, L. Bischoff, K.-H. Heinig, W. Pilz, and B. Schmidt, *J. Vac. Sci. Technol. B* 30 (2012) 06FF12.
- [14] N. Nitta, M. Taniwaki, Y. Hayashi, and T. Yoshiie, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1799.

ION INDUCED NANOPATTERNING OF METALS

T. Škereň

Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic

Irradiation of surfaces with low energy ions is generally accompanied by ion sputtering and it leads to changes in the surface topography – i.e. an initially flat surface becomes rough in the ion erosion process. Although this is considered undesirable for many applications, specific choice of irradiation conditions can lead to the formation of well-ordered periodic surface nanopatterns (ripples, mounds, pits..., see figure 1). The length scale of the ion-induced patterns is typically in the order of few tens of nanometers and can be tuned by changing the irradiation conditions.

In this talk I focus on a specific group of materials - metals. Their distinct property is the fact that their crystalline structure remains intact during the ion irradiation. This is typically not the case for semiconductors and insulators which become amorphized when irradiated with ions. From the pattern formation point of view the behavior of metals is also very different than that of amorphous materials. As an illustration, the ripple patterns which form on amorphous surfaces by oblique ion incidence are typically oriented perpendicularly to the ion beam while the ripples on metals are more commonly parallel to the ion beam. However, despite these obvious differences the physical reasons of the specific patterning behavior of metals are still not well understood.

We performed an extensive phenomenological study of the pattern formation on Ni surfaces irradiated with a few keV Ar ions. We used Ni thin films prepared by molecular beam epitaxy (MBE) and by a proper choice of substrate we were able to prepare both single-crystalline (SC) Ni(001) and polycrystalline (PC) Ni films.

Our experimental results motivated us to revisit the existing theory and investigate in detail the physical mechanisms which lead to the pattern formation on metals. In the following we summarize the most important experimental and theoretical results of this work.

The most general observation about the pattern formation on metallic surfaces is the characteristic dependence of the pattern symmetry on the angle of ion incidence. For low angles of incidence (below $\sim 50^\circ$, measured from the surface normal) an isotropic pattern forms on the surface (figure 1a shows a mound pattern on a Ni(001) surface). With increasing

angle of incidence this pattern gradually loses the symmetry and transforms into a ripple pattern which is parallel to the ion beam (figure 1b shows ripples on a Ni(001) surface). We investigated the evolution of the pattern (by gradually increasing the ion fluence) and we found that the pattern periodicity and root mean square (RMS) roughness of the surface gradually increases throughout the patterning process following a power law. We observed similar behavior on both SC and PC surfaces.

In agreement with previous investigations we found that the ripples perpendicular to the ion beam, which are often observed on amorphous surfaces, do not form on metals. This is in contradiction to the conventional theory (so called Bradley-Harper theory) which generally predicts the formation of both ripple modes depending on the particular angle of incidence. Moreover, previous studies showed that the pattern formation on SC metals is strongly temperature dependent, to an extent which is not compatible with the mentioned theory. Multiple additional discrepancies convinced us that the existing theory is not capable of describing the real situation and that we need to search for a different physical mechanism in order to explain the observed behavior.

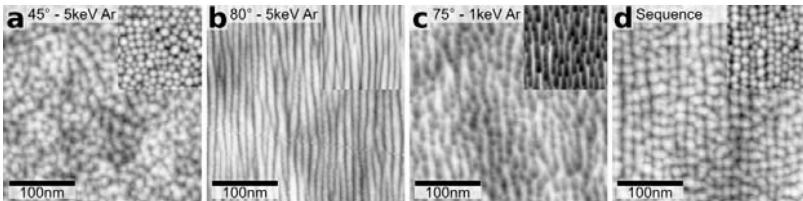


Figure 1: Scanning tunneling micrographs of the Ni(001) surface irradiated with an Ar ion beam at different conditions. Insets show corresponding computer simulations of the surface morphology obtained by our numerical model (with the same scale).

In order to understand the mechanism we propose, let us first focus on the SC surface and, in particular, on the isotropic roughness that forms at low angles of incidence. On the SC surface, this roughness has a form of mounds (figure 1a). The formation of these mounds is not directly related to the ion erosion but it is rather a diffusive process. The ion irradiation leads to the formation of a large number of surface defects which are mobile at room temperature and can diffuse. So called Ehrlich-Schwoebel barrier prevents diffusing defects from crossing the descending atomic steps which leads to a net upstream current and causes a diffusive morphological instability. This instability is well-known from the process of epitaxial growth where it also leads to the formation of mounds.

The remaining question is, what mechanism causes the transition from the isotropic morphology to the ripple pattern when the angle of incidence increases. If a rough surface is exposed to the oblique ion irradiation, the upstream slopes are exposed to a higher ion flux than the downstream slopes which introduces non-linear effects to the evolution. Additionally, the erosion rate also depends on the local angle of incidence and it is thus not constant on the surface. We show that these non-linear effects can, on their own, fully account for the angular dependence of the pattern morphology.

In simple words, the ion irradiation leads to the formation of isotropic mounds via the diffusive ES instability (figure 1a). If the angle of ion incidence is high enough the pattern becomes “stretched” in the direction parallel to the ion beam via the action of the non-linear terms. For grazing incidence, the mounds turn into a well-ordered ripple pattern (figure 1b).

In order to confirm this hypothesis we implemented a computer model and performed a large number of computer simulation of the pattern formation. The simulations confirmed that the model excellently reproduces the experimental behavior. The results of the corresponding simulations are presented in insets of figure 1.

So far we only discussed the pattern formation on the SC Ni(001) surface. The single-crystalline structure is required for the Ehrlich-Schwoebel instability to be active and to lead to the roughness formation. This instability is thus not active on a polycrystalline Ni surface. However, we found that a completely different roughening mechanism is active on the polycrystalline surface: each crystalline grain has a random orientation and some of the grains are thus aligned with the direction of the ion beam. The ions then pass or “channel” between the rows of atoms in these grains and cause much less damage. As a results, these “aligned” grains are eroded slower than the rest and they stick out from the surface.

The same non-linear terms are then responsible for the pattern elongation at oblique angles and lead to the ripple formation at grazing incidence.

In other words, for both SC and PC surfaces the pattern formation relies on their crystalline structure (both Ehrlich-Schwoebel instability and the channeling effect are only relevant for crystalline materials). The shared part of the pattern formation mechanism are the non-linear effects which lead to the pattern elongation at oblique incidence. However, the roughening mechanisms are substantially different for SC and PC metals.

An important parameter in the ion-irradiation process is the ion energy but its role in the pattern formation is not clear. If we analyze the input parameters of our model, we come to a

conclusion that ion energy should not have a direct influence on the basic pattern properties, such as wavelength and RMS roughness of the ion induced pattern.

We investigated this dependence for the SC Ni(001) surface and the experimental data confirmed this prediction and we found that the basic pattern parameters do not depend on the ion energy. However, by detailed investigation of the morphology we discovered characteristic changes of the pattern profile and pattern “quality” related to ion energy. Figures 1b and c show ripple patterns created by grazing incidence ion irradiation with 5 keV and 1 keV ions respectively. For 5 keV, the ripple pattern is much better ordered and the ripple profile reveals “convex” crests while for 1 keV bombardment the ripple pattern is more disordered and the ripples have rather a form of “concave” trenches.

In order to understand these observations, we performed molecular dynamics (MD) simulations of the impacts of ions with different energies on the Ni(001) surface. These simulations revealed that the ion energy has an impact on the mutual balance between the population of adatoms and surface vacancies. The slightly different diffusion dynamics of these two species then leads to the changes in the characteristic pattern profile - vacancies tend to form “hollow” pits while adatoms are prone to formation of “convex” mounds. The transition from an isotropic diffusive pattern at low angles of incidence to the ripple pattern at grazing incidence is then governed by the same non-linear terms but the characteristic pattern profile is preserved. By implementing this dependence into our computer model and managed to reproduce the observed pattern morphologies (insets of figure 1b and c).

In conclusion, we studied the ion-induced pattern formation on metallic surfaces. We investigated the role of the crystalline structure in the pattern formation and we concluded that it is a critical parameter in this process. We formulated a novel theory which explains the pattern formation on both SC and PC metals and we confirmed its validity by extensive computer simulations.

In this talk we will also try to pinpoint the gaps in the present understanding of the ion-induced pattern formation phenomenon on a general surface and we will discuss the possible applicability of our model to other systems than metals.

SURFACE COMPOSITION OF ION BOMBARDED ALLOYS

H.H. Brongersma¹, V.S. Chernysh², P. Brüner³, T. Grehl³

¹*Eindhoven University of Technology*

²*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia*

³*ION-TOF GmbH*

The phenomenon of selective (or preferential) sputtering plays an important role in a surface analysis and modification of multicomponent materials. Preferential sputtering of Cu from the Cu₃Au alloy under low energy ion irradiation observed by Gillam [1] for the first time. It was found also in this research that preferential emission of Cu atoms leads to the formation of an altered layer which composition is different from the bulk and the thickness of this layer is comparable to the penetration depth of bombarding ions.

In the middle of 70-th of the last century, when surface sensitive techniques of analysis such as Auger spectroscopy and others began to develop actively, fundamental aspects of Gillam's experiments was recognized. At this time, extensive studies of processes responsible for the formation of the altered layer have been initiated. Experimental and theoretical studies of Ni-based alloys [2-4] demonstrated that depth profiles of alloy components, formed under low energy ion bombardment at elevated temperatures in subsurface layers, are nonmonotonic. It was found by using Auger electron spectroscopy that due to Gibbsian segregation Cu enriched the topmost surface layer of the CuNi alloy under steady state sputtering with 5 keV Ar⁺ ions [2]. And as Cu atoms were sputtered preferentially, Gibbsian segregation tries to fill in Cu losses, caused by sputtering, depleting the second and deeper subsurface layers. Thus, in these researches was obviously demonstrated that Gibbsian segregation together with the effect of preferential sputtering determine the altered layer composition.

As for alloys sputtered at room temperatures, where Gibbsian segregation hardly occurs, it was found that the angular distributions of sputtered components are different [5-6]. To explain this difference, the hypothesis about an influence of radiation-induced Gibbsian segregation on surface composition was suggested [6]. On the other hand it has been theoretically demonstrated that if a concentration gradient exists, the angular distribution of the component, which is depleted in the topmost layer, will be more forward peaked, while the angular distribution of the other component, enriched in the topmost layer, will be more wide [7]. Thus, the main features of sputtering of multicomponent materials have been revealed in these and further researches. Nevertheless an answer to a key question: "what is

for ion irradiated samples the relation between the composition of the volume and that of the surface ?" is still open up till now.

Therefore, an attempt to clear up this question is made in the present work.

Ion bombardment of the alloys and a further *in situ* analysis of their surface composition by using low energy ion scattering (LEIS) were carried out in the spectrometer Qtac100 (IONTOF company). The samples of polycrystalline Ni₅Pd, NiPd, NiPd₅ and NiMoRe (86-10.5-3.5 at %) alloys with a purity 99.99 at.% were cut out as a plate 12×12 mm and thickness – 2 mm. One of the top sides of samples was mechanically polished.

A background pressure in the target chamber was low 10⁻¹⁰ mbar range. During the LEIS experiments the pressure increases to 10⁻⁹ – 10⁻⁸ mbar due to the noble gas influx from the ion source. The samples were bombarded with a mass-separated beam of 3 keV and with 2 keV Ar⁺ ions at incident angles of 0° and 60°, respectively. The ion beam is rastered over 1.5×1.5 mm². A sputter fluence of 10¹⁷ ions/cm² was chosen to ensure a steady state. A 5 keV Ne⁺ beam was used for surface composition analysis of the samples. The parameters of this ion beam are listed in Table 1. The fraction of a monolayer that is removed during the analysis from the sample by sputtering, was estimated assuming a sputter yield of 0.1 atoms/He-ion and 1 atom/ion for Ne.

Table 1. Parameters of LEIS analysis of NiPd alloys.

| Ion | ⁴ He ⁺ | ²⁰ Ne ⁺ |
|---|------------------------------|-------------------------------|
| Energy (keV) | 3 | 5 |
| Target current (nA) | 3.65 | 0.5 |
| Analyzed area (mm ²) | 1 x 1 | 1 x 1 |
| Measurement time (s) | 24 | 20 |
| Applied ion dose density (10 ¹³ cm ⁻²) | 5,4 | 0,6 |
| Approximate sputter damage (%) | 0.5 | 0.6 |

Results of surface composition measurements of NiPd alloys after bombardment by Ar⁺ ions are presented in Fig. 2. It is seen from Fig. 2 that the experimental results could be well approximated by a linear dependence. Such behaviour of the dependence clearly indicates

that the topmost layer composition corresponds to that of the bulk composition of the samples. Also, it confirms the absence of matrix effects [8].

Probably, the sputtering process develops in this case, according to the following scenario. Because the binding energy of Pd atoms is less than the relevant values for Ni atoms, in a steady state palladium is preferentially sputtered from the upper layer of Ni_xPd_y alloys. During operation of atomic collision cascade, the resulting Pd deficit is compensated in this layer due to radiation-induced Gibbsian segregation. As a result, the second layer is depleted with Pd and enriched with Ni. Hence, as the composition of the first layer corresponds to the

bulk one and the partial sputtering yield rate of Pd - Y_{Pd} - is greater than Y_{Ni} , this layer enriches the sputtered flux with palladium. At the same time, the shortage of Ni in sputtered flux is compensated by emission of atoms from the second layer, which is enriched with Ni.

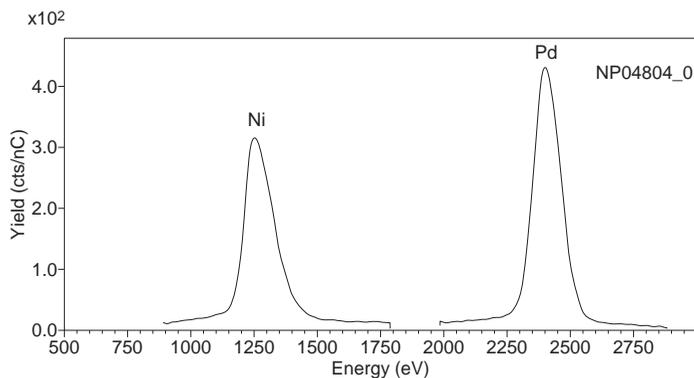


Fig.2.a. Typical 5 keV $^{20}\text{Ne}^+$ spectrum of the NiPd sample after sputtering. The peaks are widely separated and have simple background, allowing straight-forward quantification.

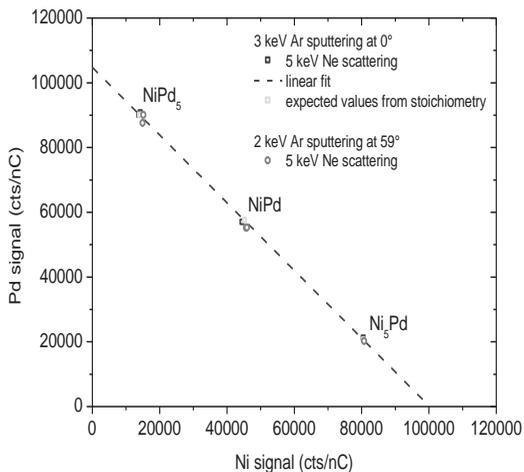


Fig. 2.b. 5 keV $^{20}\text{Ne}^+$ spectroscopy after 3 keV Ar sputtering of NiPd alloys.

Thus it is obvious that in the absence of thermally activated Gibbsian segregation composition of ion irradiated surface is determined by the ratio of two factors: the ratio of partial

sputtering yield of components - Y_A and Y_B , which determine the rate of composition change in the topmost layer, as well as the rate of radiation-induced Gibbsian segregation. In the system of ion beam-NiPd alloy as are the processes of self-organization directed to keep sputtered flux stoichiometry. To understand is whether surface composition in steady state conditions always corresponds to the bulk composition; we carried out experiments on LEIS analysis of the NiMoRe alloy.

Results of this research are shown in Table 2.

| Sputter fluence | Element | LEIS signal (cts/nC) | Atomic fraction (at %) |
|--------------------------------|---------|----------------------|------------------------|
| 5E16 Ar ions/cm ² | | | |
| | Ni | 80133 | 81 |
| | Mo | 17655 | 15 |
| | Re | 6460 | 4 |
| 1.7E17 Ar ions/cm ² | | | |
| | Ni | 81850 | 83 |
| | Mo | 15129 | 13 |
| | Re | 6435 | 4 |

Surface composition determined by comparison to reference samples (pure Ni/Mo/Re foils) via 5 keV 20Ne⁺ analysis.

1. E. Gillam, J. Phys. Chem. Solids 11 (1959) 55.
2. L.E. Rehn, S. Danyluk, H. Wiedersich, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1764.
3. N.Q. Lam, G.K. Leaf and H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 88 (1980) 289.
4. N.Q. Lam and H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 433.
5. H.H. Andersen, J. Chevalier, V. Chernysh, Nucl. Instr. Meth. 191 (1981) 241.
6. H.H. Andersen, V. Chernysh, B. Stenum, T. Sorensen and H.J. Whitlow, Surf. Sci. 123 (1982) 39.
7. P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, Nucl. Instr. Meth. 194 (1982) 541.
8. H.H. Brongersma, Low-Energy Ion Scattering in: Characterization of Materials, Ed. Elton N. Kaufmann, pp. 2024-2044, J. Wiley & Sons (2012).

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF BIMETAL ATOMIC CLUSTERS UNDER LOW ENERGY AR ION BOMBARDMENT

D. V. Shyrokorad¹, G. V. Kornich¹, S. G. Buga²

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

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

The evolution of bimetal atomic clusters under low energy Ar ion bombardment is simulated using the classical molecular dynamics. Clusters of Ni-Al and Cu-Au are applied as targets. The energy of bombardment is varied from 1 eV to 800 eV. Interatomic interactions were described by the manybody Ackland potential. The potential energy, temperature dependences and mass transfer characteristics were calculated in the work.

Bimetal atomic clusters have become the object of many theoretical and experimental studies in recent decades [1,2]. The result of the size effects of small clusters compared with bulk samples of macroscopic size is the distinction of their structures and thermal dependences [3]. Also the properties of bimetal clusters cannot be described in general by averaging the properties of their components [4], as evident from the results below. The object of the primary interest is controlled modification the structure of the clusters' surface, which defines their reactivity and, in particular, the catalytic properties [5]. In this work intensification of mass transfer processes in bimetal clusters as well as accompanied changing of their potential energy and temperature under low energy ion bombardment are simulated.

We selected two pairs of elements to obtain the model clusters: nickel-aluminum and copper-gold. The choice is due to the different heat of mixing ($\Delta H_{\{AB\}}^{mix}$), that allows to identify specific patterns of mixing in nanostructures by interacting with the incident atomic particles. For the pair Ni-Al $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = 22 \text{ kJ/mol}$, whereas for the pair Cu-Au $\Delta H_{\{AB\}}^{mix} = 9 \text{ kJ/mol}$. These values indicate the greater propensity of the first pair of elements to mutual mixing within the cluster.

The model clusters used in the calculations were obtained by the arrangement of two equal initial clusters consisting of 39 and 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. The clusters of 78 and 390 atoms for each pair of elements were formed. Bimetal clusters were bombarded by argon ions placed in the arbitrary point in space at the distance of 6-7 Å from the target surface. The initial velocity vector of the ion was directed to the mass center of the cluster. The evolution of the system "atomic clusters - bombarding ion" has been simulated during 5 ps. An initial ion energy in different experiments varied from 1 eV to 800 eV. For each initial energy 500 impacts were performed with different initial coordinates of Ar ions [6].

The simulation was performed in a framework of classical molecular dynamics (MD). The interatomic interactions of metal atoms were described by the Ackland potential [7] where the total energy of a system of N atoms is represented in the form:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(R_{ij}) - \sum_{i=1}^N \left(\sum_j \Phi(R_{ij}) \right)^{1/2} \quad (1)$$

For a short distance interaction (up to 1.2 – 1.4 Å) the Ackland potential is attached to the repulsive Born-Mayer potential [8]. To describe the interaction between argon ions and metal atoms, we used the universal Ziegler–Biersack–Littmark (ZBL) repulsive potential [9].

In fig. 1 the relative potential energies and temperatures of clusters are shown. The final potential energy after 5 ps of Ar ion-cluster interaction is presented as a fraction of the initial potential energy. It is evident that the changes in the potential energy and the temperature, which is characterized by the average kinetic energy, are in antiphase with a little shift. For smaller clusters there is a minimum of energy, which is 94.3% for the Ni-Al cluster and 94.5% for the Cu-Au cluster when the impact energy is 130 eV. Accordingly, near these conditions, the clusters reach the maximum temperature: 1265 K for Ni-AL and 702 K for Cu-Au. Lower heat of mixing for Ni-Al cluster contributes to the higher temperature of this pair of elements. For comparison, the 78 atoms cluster of copper-bismuth heats up to 472 K under the same conditions of bombardment. The heat of mixing for copper-bismuth pair is 15 kJ / mol. The substantial difference in the potential energy between initial and terminal state for Cu-Au cluster of 390 atoms takes place because of its high sputtering yield since an essential sputtering yield results in the lower total potential energy of the cluster.

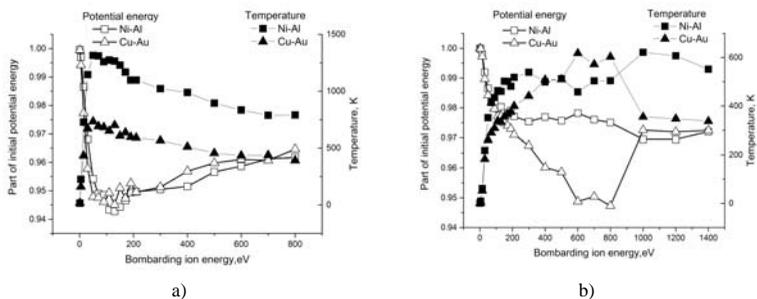
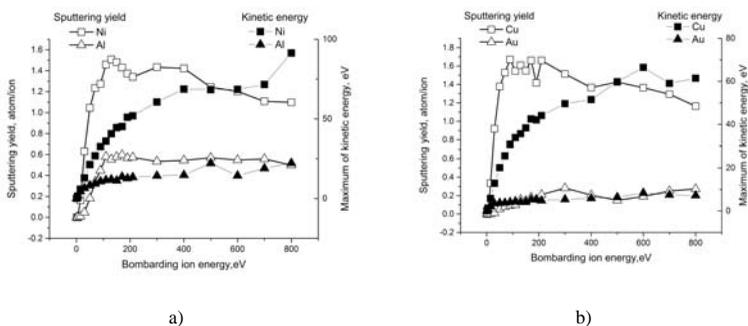


Fig.1 –Potential energy and temperature for clusters consisting of (a) 78, (b) 390 atoms vs initial energy of impact ions.

In addition we investigated the sputtering yields and the changes of the kinetic energy of the parts of the cluster (Fig. 2). For Cu-Au clusters, the number of sputtered Cu atoms is much larger than the number of sputtered Au atoms. This agrees with the sputtering theory and the experimental results [10]. For the Ni-Al alloy the sputtering of Ni atoms prevails. This disagrees with the experimental data obtained for bulk matter. The explanation of this is the greater transparency of the Al atomic structure through which Ar ion penetrates freely and interacts with Ni part of the cluster more intensively. It should be noted that in all experiments sputtering occurs predominantly from the surface layer of atoms in a cluster.



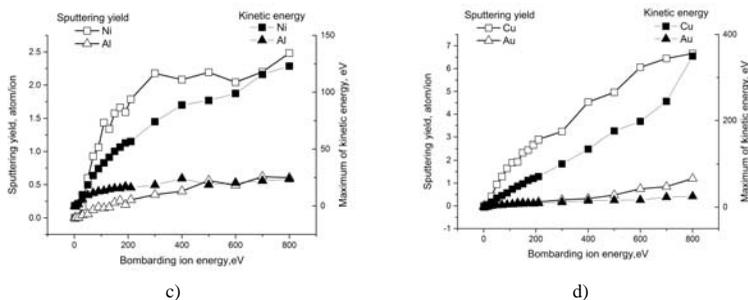


Fig.2 – Sputtering yield and maximal kinetic energy of the cluster parts for the clusters: 78 at. Ni-Al (a), 78 at. Cu-Au (b), 390 at. Ni-Al (c), 390 at. Cu-Au (d) vs initial ion energy.

In summary, we studied the evolution of bimetal clusters under low energy argon ion bombardment using Ackland potential to describe the interaction between the metal atoms. The differences of sputtering and mixing properties of bombarded Ni-Al and Cu-Au clusters of two sizes are calculated. Various mechanisms of energy transfer from the bombarding ion to bimetal clusters of different types and sizes are investigated.

1. S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston, C. Roberts, J. Chem. Phys. 116 (2002) 1536.
2. J. Jellinek, ed., Theory of Atomic and Molecular Clusters, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
3. M.J. López, P. a. Marcos, J. a. Alonso, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1056.
4. W.B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley-Interscience, New York, 1972.
5. A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5450.
6. D. V. Shyrokorad, G. V. Kornich, Phys. Solid State 56 (2014) 2568.
7. G.J. Ackland, V. Vitek, Phys. Rev. B 41 (1990) 10324.
8. W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Springer, 2011.
9. J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 268 (2010) 1818.
10. R. Behrisch, ed., Sputtering by Particle Bombardment I, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1981.

ERO-PSI CODE FOR NUMERICAL SIMULATION OF EXPERIMENTS ON TUNGSTEN SPUTTERING IN LINEAR PLASMA DEVICE PSI-2

A.A. Eksaeva¹, E.D. Marenkov¹, D. Borodin², A. Kirshner², M. Laenger², V.A. Kurnaev¹, A. Kreter²

¹ *National Research Nuclear University MEPhI, 31, Kashirskoe sh., 115409, Moscow, Russia*

² *Forschungszentrum Juelich GmbH, Institut fuer Energie- und Klimaforschung –
Plasmaphysik, 52425 Juelich, Germany*

Plasma-wall interaction is one of the recognized issues for thermonuclear reactor performance and seems to be a key direction in fusion researches in the framework of the ITER project [1]. Tungsten (W) has been chosen as a main material for construction of ITER divertor due to its low sputtering at edge plasma temperatures, large melting temperature, and small uptake of tritium.

Although experiments at existing tokamaks come closest to the conditions in a fusion reactor, well-defined and reproducible material exposures in smaller scale laboratory experiments, such as linear plasma devices, can provide answers to many particular questions of plasma-material interaction. Examples of such linear machines are PISCES-B [2] or PSI-2 [3]. Many of the exposure parameters in these facilities are close to those in tokamak edge plasmas. At the same time, linear devices are simpler to operate and, therefore, allow controlling experimental conditions of plasma-surface interactions in more details than in tokamaks.

Despite experimental results obtained at linear devices are somewhat easier to analyze than that from tokamaks, numerical simulations are still needed to account for a variety of effects taken place in these experiments. 3D Monte-Carlo code ERO [4] is one of the recognized tools for predictive modeling of plasma impurities transport in ITER. The ERO code calculates transport of impurities in background plasma using Monte-Carlo approach. Background plasma parameters are taken as an input and are supposed to not change during simulations. During the calculation a wide range of processes are considered: sputtering of target material under plasma flux; transport and electron-impact ionization of neutral sputtered particles; ions' transport in the electric and magnetic field of the installation and their interaction with the wall and target. Elastic collisions of traced particles with background plasma can also be simulated if needed.

Although ERO code already has been used for modeling of linear devices, some additional modifications were needed to apply it for PSI-2 simulation. These changes mainly concern geometry of the installation and plasma parameters. Particularly, new target geometry

and configuration of magnetic and electric fields were implemented. The capability of determining any profile of plasma parameters (density and temperature) and any kind of energetic and angular distributions were also adjusted.

For testing of this new version of the code we used the results of experiment on tungsten-plasma interaction held on PSI-2 installation. In this experiment a rectangular tungsten target 80x100 mm was exposed to the argon plasma flux. The target was under electric potential -100 V relative to the walls of the installation. A Langmuir probe was used to measure plasma temperature and density radial profiles (see fig.1). These measurements showed that both of these profiles have a hole in the center, caused with specific form of the plasma source (a “ring” form).

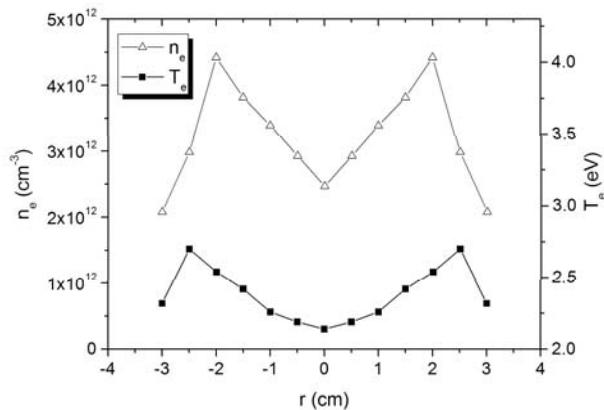


Fig. 1. Radial profiles of plasma density and temperature

It's important to note that the probe was inserted at approximately 20 cm from the target along the installation z-axis, so the real plasma parameters can differ from what was measured with the probe.

A QMB sensor with diameter of 8 cm was inserted at 345 mm along the z-axis and 151 mm in radial direction from the target (see fig.2). This sensor registered the amount of particles hit it. The aim of experiment was to estimate the amount of tungsten atoms, sputtered from the target due to plasma radiation, depending on plasma parameters. Such experiment can help to understand how effective can be the plasma sputtering process for applying thin coatings.

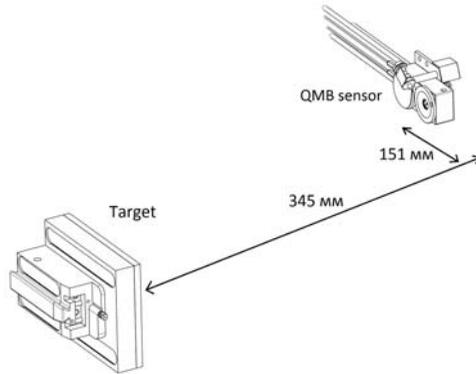


Рис.2. Расположение облучаемой мишени и QMB датчика относительно друг друга в эксперименте на установке PSI-2

This experiment was also simulated with the ERO-PSI code. For the accurate calculation one needs some information about angular and energy distributions of sputtered particles. Such distributions, giving a good agreement with experiments for plasma of similar parameters, were already found in our previous work [5]. Those simulations showed us, that the best agreement with the experiment is reached with Thompson energy distribution of sputtered particles:

$$F_E = \frac{\alpha(\alpha-1)EE_b^{\alpha-1}}{(E+E_b)^{1+\alpha}} \quad (1)$$

Here $\alpha > 1$ - parameter of distribution, E_b - is a binding energy between sputtered atoms and the surface. The most effective angular distribution turned out to be a cosine one together with the Thompson distribution parameter $\alpha = 30$.

A numerical simulation for QMB sensor experiment was held for these parameters. The results of this simulation are in a good agreement with experimental data.

More in-depth study showed that the majority of atoms hitting the sensor are neutrals. There was a vanishing amount of ionized particles. The main reason for this is that after ionization atoms started to move along the magnetic field lines, while the QMB sensor was notably shifted in radial direction from the target.

Strong influence on the results of the simulation provides the energy distribution of sputtered atoms, since the energy with which they were sputtered from the target surface

determines the probability of ionization, which in turn determines the probability hitting the sensor.

Thus, by varying the parameters of the calculation, it is possible to alter the number of atoms arriving onto the sensor. This allows us to make the necessary amendments to the experimental program and to increase the effectiveness of the research.

1. G. De Tommasi, F. Maviglia, A.C. Neto, P.J. Lomas, P. McCullen, F.G. Rimini, *Fusion Engineering and Design*, Volume 89, Issue 3, March 2014, Pages 233-242.

2. R.P. Doerner, M.J. Baldwin, D. Nishijima, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 455, Issues 1–3, December 2014, Pages 1-4.

3. A. Pospieszczyk, M. Reinhart, B. Unterberg, S. Brezinsek, A. Kreter, U. Samm, G. Sergienko, B. Schweer, C. Salmagne, D. Reiter, M. Baelmans, D. Wunderlich, U. Fantz, *Journal of Nuclear Materials*. 438 (2013) S1249 - S1252.

4. A. Kirschner, D. Borodin, S. Droste, V. Philipps, U. Samm, G. Federici, A. Kukushkin, A. Loarte, *Journal of Nuclear Materials* 363–365 (2007) 91 – 95.

5. E. Marenkov, A. Eksaeva, D. Borodin, A. Kirschner, M. Laengner, V. Kurnaev, A. Kreter, J.W. Coenen, M. Rasinski, *Journal of Nuclear Materials*, In Press, Corrected Proof, 2014.

THE EFFECT OF THERMAL ANNEALING IN DIFFERENT ATMOSPHERE ON TUNGSTEN (W) DEPOSITED IN 6H-SiC

Thabethe T. T.^a, Hlatshwayo T. T.^a, Malherbe J. B.^a, Njoroge E. G.^a and

T. G. Nyawo^b.

^(a)*Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa*

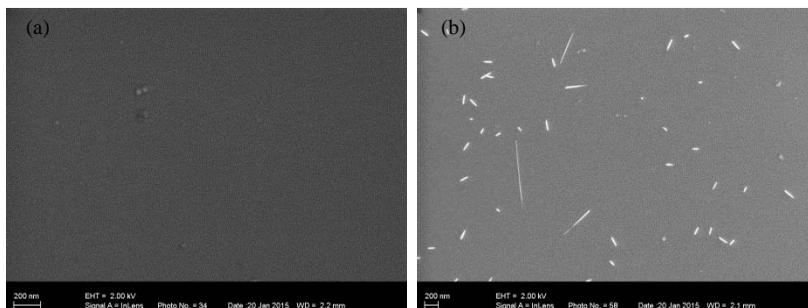
^(b)*Department of Physics, University of Zululand, Kwa Dlangezwa, 3886, South Africa*

Silicon carbide (SiC) is used in high temperature gas cooled reactors (HTGRs), electronic devices, fusion reactors etc. [1-3]. This is owing to its high thermal stability, high thermal conductivity, electric field strength, resistance against aggressive chemicals and abrasion [3-5]. In HTGRs, SiC is used for fuel kernel encapsulation in tri-structural isotropic (TRISO) particles. In these TRISO particles SiC is the main diffusion barrier to radioactive fission products (FPs) [6, 7]. Failure of the TRISO particle in retaining FPs will lead to release of the FPs into the primary circuit thus causing danger to personnel and environment. There are certain factors which contribute to the failure of the SiC in retaining radioactive FPs [7, 8]. They include; the corrosion of the SiC by FPs such as palladium (Pa) and zirconium (Zr) and the gas build up leading to a rise in pressure that may exerts strong tensile stress in the SiC [8-11]. These SiC fallbacks may be improved by improving the physical, mechanical, thermal and chemical properties of SiC. This can be achieved by adding a coating layer on the SiC layer of the TRISO particle [12, 13]. The use of tungsten as the suggested coating material has good advantages such as a low sputtering yield, inherent heat resistance, high thermal conductivity, excellent corrosion and abrasion resistance [3]. The enhancement of the shielding effect of SiC will play a remarkable role in terms of improving the SiC layer strength which might allow for higher burnup and enrichment without causing harm in respect to TRISO particle failure [7]. In this study we report on the effect of thermal annealing in different atmosphere on Tungsten (W) deposited in 6H-SiC.

The effect of heat treatment of W/SiC structure in different annealing atmosphere (vacuum, argon gas and nitrogen gas) is an important aspect which has not been studied in details by researchers over time. Thin layer of W was deposited on SiC, this is expected to react fast and not require extremely high temperatures.

The starting material was hexagonal 6H-SiC from Intrinsic Semiconductors. 105 nm W (99.9% purity) was deposited on SiC wafers by sputter deposition. Some of the deposited samples were subsequently annealed in vacuum, argon (Ar) and hydrogen (H₂) atmosphere at 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C and 1000 °C for 60 minutes.

All the samples were analysed using Rutherford backscattering spectrometry (RBS) before and after annealing to obtain the elemental composition, thickness of W and to determine reaction zone compositions. He⁺ ions were used at the energy of 1.6 MeV with a scattering angle of 165°. XRD analysis was performed using a Bruker D8 Advanced XRD system with a CuK_α X-ray radiation source to identify the phase formation and orientation after heat treatment of the samples. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) with a Zeiss Ultra 55 high resolution field emission microscope and Atomic force microscopy (AFM) were used to study the material surface morphology. RBS results all indicate that the reaction of W with SiC begins at temperature of 700 °C. These results are in agreement with the published [14-16]. These RBS results were further confirmed with XRD analyses. XRD results indicated the formation of silicides at 700°C. At temperatures above 700 °C both silicides and carbides were observed. Similar results have been reported [14, 15, 17]. Fig.1 shows the SEM micrographs of the as-deposited as compared to the samples annealed at 700 °C in different atmosphere. the as-deposited sample was fairly smooth Vacuum annealing caused sharp needle like crystals on top of the flat W surface-Fig.1(b) The samples annealed at 700 °C in argon showed W recrystallizing to form aggregates of different sizes crystal size Fig. 1(c), while the hydrogen annealed sample forms small W granules which are uniformly distributed on the substrate surface. The sharp needle like crystals on the vacuum annealed sample might be due to oxidation.



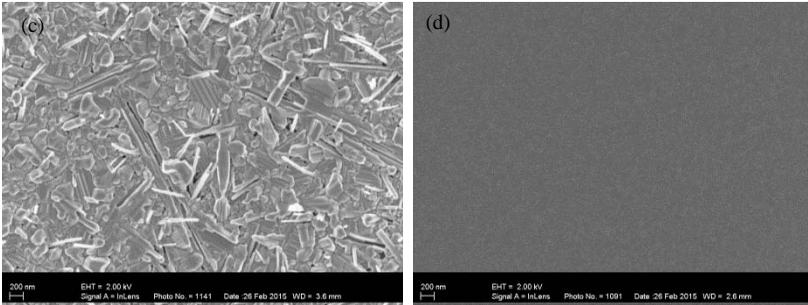


Figure 1: SEM images of W in SiC before and after annealing: (a) as deposited (b) in vacuum at 700 °C (c) with Ar gas at 700 °C (d) with H_2 gas at 700 °C.

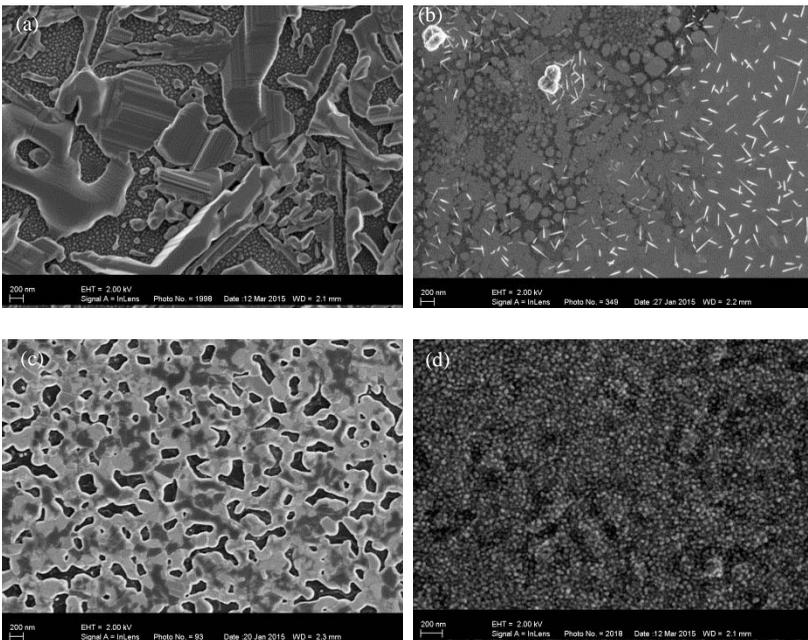


Figure 2: SEM images after annealing: (a) in Ar gas at 800 °C (b) in vacuum gas at 800 °C (c) in vacuum at 1000 °C (d) with H_2 gas at 1000 °C.

Annealing at 800 °C and above on hydrogen increased the size of the W granules; at 1000 °C the W granules start to agglomerate into clusters.

The samples annealed in vacuum at 800 °C (figure 2(b)) and above start to form W granules which agglomerated into island clusters. At 1000 °C etching on the W deposited surface took place. For the argon annealed sample etching is observed to be taking place at 800 °C, leaving large distantly spaced crystal islands of W on the surface. This change in the nature of the surface was confirmed with AFM, which showed an increase in surface roughness with increasing annealing temperature. These results indicate that annealing using different atmospheres give rise to different structural changes at different annealing temperatures.

References

- [1] V. B. Shields, "Applications of Silicon Carbide for High Temperature Electronics and Sensors", NASA Jet Propulsion Laboratory, Tech Briefs 0145-319X, 1996.
- [2] P.G. Neudeck, SiC Technology, The VLSI Handbook, The Electrical Engineering Handbook Series, CRC Press Inc., Boca Raton, FL (2007), pp. 5.1–5.34 .
- [3] S.J. Son , K.H. Park , Y. Katoh and A. Kohyama, J. Nucl. Mater., 329–333 (2004) 1549–1552.
- [4] K. Shimoda, N. Eiza, J. Park, T. Hinoki ,A. Kohyama and S. Kondol, Mater. Trans., JIM, Vol. 47, No. 4 (2006) 1204 -1208.
- [5] J. Rogowskia and A. Kubiak, Mater. Sci. Eng., B 191 (2015) 57–65.
- [6] J.B. Malherbe, E. Friedland, N.G. Van Der Berg, J. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B266 (2008) 1373-1377.
- [7] E. Friedland, N.G. Van Der Berg, J.B. Malherbe, J.J. Hancke, J. Barry, E. Wendler, W. Wesch, J. Nucl. Mater., 410 (2011) 24–31.
- [8] K. Verfondern, IAEA (2011).
- [9] K. Verfondern, H. Nabielek, J.M. Kendall, Nucl. Eng. Technol. 39 (2007) 603.
- [10] D.A. Petti, J. Buongiorno, J.T. Maki, R.R. Hobbins, G.K. Miller, Nucl. Eng. Des. 222 (2003) 281.
- [11] T.M. Besmann, R.E. Stoller, G. Samolyuk, P.C. Schuck, S.I. Golubov, S.P. Rudin, J.M. Wills, J.D. Coe, B.D. Wirth, S. Kim, D.D. Morgan, I. Szlufarska, J. Nucl. Mater.

430 (2012) 181.

[12] T. Ganne, J. Crépin, S. Serror, A. Zaoui, *Acta Mater.*, 50 (2002) 4149-4163.

[13] Y. Gao, S. Zheng and K. Zhu, *Mater. Lett.*, 50 (2001) 358-363.

[14] J. Rogowski and A. Kubaik, *Mater. Sci. Eng., B* 191 (2015) 57-65.

[15] L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, C. Bernard, J.S. Chen and M.A. Nicolet, *Mater. Sci. Eng., B* 29 (1995) 126-130.

[16] F. Goesman and R. Schmid-Fertzer, *Mater. Sci. Eng., B* 46 (1997) 357-362.

[17] F. Goesman and R. Schmid-Fertzer, *Mater. Sci. Eng., B* 34 (1997) 224-231.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОТОКА ПОЗИТРОНОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМ
ЗАРЯДОМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР
INTERACTION OF POSITRONS BEAM WITH SURFACE CHARGE ON THE
METAL-POLYMER INTERFACE**

И.И. Бардышев¹, В.А. Котенев¹, А.Д. Мокрушин², А.Ю. Цивадзе¹
I.I. Bardyshev¹, V.A. Kotenev¹, A.D.Mokrushyn², A.Yu. Tsvadze¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Ленинский проспект, 31, корп. 4, 11907 Москва, РОССИЯ, E-mail: mad@iptm.ru*
²*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН
ул. Академика Осипьяна, 6, 142432 Черноголовка, Московская область, РОССИЯ*

The new non-destructive method "Positron Probe" has been developed to indicate the presence and parameters of double electric layer (DEL) in adhesion contact "polymer-metal".

В современных технологиях использование адгезивов играет важнейшую роль. Это приводит к необходимости повышения уровня фундаментальных представлений о формировании и механических свойствах адгезионных соединений, особенно таких как "полимер-металл" [1]. В настоящее время не существует единой теории адгезии. Наряду с адсорбционной, химической, механической, диффузионной теориями была выдвинута электронная теория адгезии [2]. В ее основе лежит представление о том, что если адгезив и субстрат обладают различной структурой электронных зон, то при их контакте может происходить перенос заряда с выравниванием уровней Ферми, что приводит к формированию на межфазной границе двойного электрического слоя (ДЭС). При этом электростатические силы могут вносить в адгезионное взаимодействие существенный вклад. Однако обнаружение электрического заряда требует предварительного разрушения адгезионного контакта. Поэтому вопрос о том, существует ли ДЭС в исходном контакте, или заряды на поверхности возникают в результате разрушения контакта, остается дискуссионным. Существенным недостатком метода термостимулированной деполяризации (ТСД) является нежелательная процедура нагрева образца, что может приводить к деструкции полимера [3].

С целью преодоления вышеуказанных трудностей для идентификации ДЭС в данной работе предложено использование оригинального ядерно-физического метода электрон-позитронной аннигиляции (АП). Идея метода в прохождении проникающего

потока позитронов через зону адгезионного контакта и регистрации гамма-квантов, испускаемых при аннигиляции электрон-позитронных пар. Позитроны, имеющие положительный заряд и малую массу, при прохождении через зону контакта должны взаимодействовать с электрическим полем (если оно существует) на границе раздела.

В качестве источника позитронов использовался изотоп Na-22. Средняя энергия испускаемых позитронов 0.3 МэВ. С целью обеспечить прохождение потока позитронов через адгезионный контакт, исследованные системы представляли собой тонкую полимерную пленку на массивной металлической подложке (Рис.1).

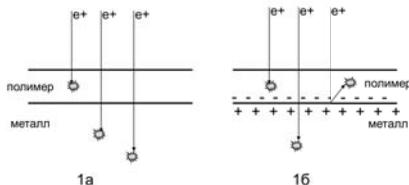


Рис.1.

Схема прохождения потока позитронов через адгезионный контакт. 1а – в отсутствие ДЭС, 1б – при наличии ДЭС

Оптимальная толщина пленки выбиралась таким образом, чтобы примерно половина потока позитронов из источника Na-22 поглощалась и аннигилировала в пленке, а остальные позитроны проходили сквозь пленку и аннигилировали в массивной

металлической подложке. В результате экспериментальная кривая УКАИ $S(\theta)$ представляет собой сумму кривых для материала пленки (C_p) и подложки (C_m):

$$C(\theta) = P_f C_p(\theta) + (1 - P_f) C_m(\theta)$$

где P_f - доля позитронов, аннигилирующих в пленке. Величину P_f можно рассчитать, используя известный массовый коэффициент поглощения позитронов $\alpha=39\text{см}^2\text{г}^{-1}$. Для исследованных образцов оптимальная толщина полимерной пленки $\approx 50\div 100\text{мкм}$. Экспериментально измеренная доля позитронов, аннигилирующих в покрытии P_f (эксп.) определяется из суммарной кривой УКАИ для системы "пленка-подложка" $S(\theta)$ и кривых УКАИ для полимера $C_p(\theta)$ и металла $C_m(\theta)$. Предварительно измерялись кривые УКАИ отдельно для полимера, из которого состоит пленка, и отдельно для металлической подложки. Форма кривых УКАИ для металлов $C_m(\theta)$ и полимеров $C_p(\theta)$ значительно отличаются по форме. Это значительно облегчает процесс компьютерной оптимизации для определения вклада P_f в суммарной экспериментальной кривой $S(\theta)$. Полученное значение вклада пленки $P_f(\text{эксп.})$ сопоставлялось с теоретическим $P_f(\text{теор.})$, рассчитанным исходя из толщины пленки, известного массового коэффициента поглощения позитронов из Na-22 $\alpha=39\text{см}^2\text{г}^{-1}$ с учетом вероятности отражения позитронов от поверхности металла $P_+=0.593z^{1/2}$ (z - атомный номер металла).

Если на границе раздела "пленка-подложка" отсутствует электрическое поле (Рис.1а), должно соблюдаться равенство $P_f(\text{эксп.})=P_f(\text{теор.})$. Если же в зоне адгезионного контакта присутствует электрическое поле (Рис.1б), обусловленное ДЭС, и при этом вектор напряженности поля E в зоне контакта направлен против движения потока позитронов (пленка заряжена отрицательно, подложка положительно), часть позитронов из широкого энергетического спектра позитронов $Na-22$, имеющих энергию меньшую, чем разность потенциалов E в зоне контакта, затормозится и будет отражена в пленку. При этом доля позитронов, аннигилирующих в пленке $I_f(\text{эксп.})$, окажется больше расчетной $P_f(\text{теор.})$. В случае, если напряженность поля совпадает с направлением потока позитронов, они будут лишь ускоряться и свободно проникать в подложку в согласии с Рис.1а. Разработанный подход, названный "позитронным зондом" был применен к изучению адгезионных пар "эпоксидная смола на никелевой подложке" (ЭС-Ni) и "сополимер винилиденфторид с тетрафторэтиленом на подложке сталь-3" (СФ-Fe). Оказалось, что для системы ЭС-Ni: $P_f(\text{теор.})=0.51$, $P_f(\text{эксп.})=0.80\pm 0.01$; для системы СФ -Fe: $P_f(\text{теор.})=0.30$, $P_f(\text{эксп.})=0.42\pm 0.01$. Полученные данные соответствуют информации о знаке контактного заряжения этих же образцов, полученной с помощью метода ТСД, и подтверждают наличие ДЭС в адгезионном контакте "металл-полимер". Величину потенциала ДЭС U_a можно оценить на основании известной формы энергетического спектра позитронов источника $Na-22$ и доли отраженных электрическим полем позитронов, имеющих энергию меньше U_a , определенную как разницу $I_f(\text{эксп.})-I_f(\text{теор.})$. В исследованных системах: для ЭС-Ni $U_a=15\pm 10\text{кВ}$, для системы СФ -Fe $U_a=45\pm 10\text{кВ}$. Эти величины U_a близки к значению пробивных напряжений, соответствующих адгезионным соединениям данного типа и данных, полученных ранее методом ТСД.

Таким образом, предлагаемый неразрушающий метод "позитронного зонда" позволяет идентифицировать наличие ДЭС на границе адгезионного контакта металл-полимер (или других адгезионных пар), а также оценить ряд его энергетических параметров, которые правильно отражают величину вклада электростатической компоненты в адгезионное взаимодействие.

1. G. Bishof, W. Possart, Adhesion - Teoretische und Experimentaelle Grundlagen, Berlin: Akad.-Verlag, 1983.
2. В.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга, Адгезия твердых тел, М: Наука, 1973.
3. А.Г. Липсон, Д.М. Саков, Ю.П. Топоров, Письма в ЖТФ, т.15, №21(1989), 55.

МОДЕЛЬ ЭМИССИИ ДИМЕРОВ, ЭМИТИРОВАННЫХ ИЗ МЕТАЛЛА В РЕЖИМЕ НЕЛИНЕЙНЫХ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ
THE MODEL OF DIMERS EMITTED FROM METALS IN THE NON-LINEAR SPUTTERING MODE

С.Ф. Бельх^{1*}, А.Б. Толстогузов^{2,3}, А.А. Лозован¹

S. F. Belykh^{1*}, A. B. Tolstogouзов^{2,3}, and A. A. Lozovan¹

¹ *МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, 109538, ул. Полбина, 45, Москва, Россия, e-mail: serolg@rambler.ru*

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

³ *Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005, ул. Гагарина, 59/1, Рязань, Россия*

In the present work, the model of the dimer emission produced under the bombardment of metals with the keV- energy polyatomic projectiles has proposed. In the frame of this model, the analytical formulas for a calculation of kinetic-energy spectra of neutral and positively charged dimers emitted in the non-linear sputtering mode have obtained. A comparison of calculated spectra with corresponding spectra measured during sputtering of metals in non-linear collision cascade mode show a good agreement.

Атомные и многоатомные ионы с энергией ~ нескольких кэВ инициирует различные режимы распыления поверхности металлов [1]. При бомбардировке атомными ионами интенсивности и энергетические спектры эмитированных нейтральных атомов количественно описываются теорией распыления Зигмунда [2], основанной на предположении о малой плотности движущихся атомов в объеме каскада столкновений («линейный режим распыления»), и согласуются с результатами компьютерного моделирования [3]. Распределение по энергии атомов в линейном режиме распыления (формула Зигмунда-Томпсона [1]) использовано в модели эмиссии молекул, образующихся за счет ассоциации атомов [4,5], где показано, что, в соответствии с опытными данными, рассчитанные энергетические спектры двухатомных молекул (димеров) смещены относительно спектров атомов в область меньших энергий.

По сравнению с атомными ионами, бомбардировка металлов многоатомными ионами с той же скоростью инициирует существенно более высокую плотность движущихся атомов в объеме каскада («нелинейный режим распыления»), что на опыте проявляется в неаддитивном увеличении выхода атомных частиц и аномально высоком неаддитивном увеличении выхода кластерных частиц [6-10]. При переходе от

линейного к нелинейному режиму распыления энергетические спектры атомов сужаются, а их максимумы смещаются в область малых энергий [11,12], тогда как спектры димеров, напротив, располагаются относительно спектров атомов в области больших энергий. Характеристики частиц, эмитированных в нелинейном режиме распыления, не описываются теорией линейных каскадов [2]: в этом случае «работают» другие механизмы эмиссии и формирования зарядового состояния частиц. Попытки объяснения эффекта неаддитивного усиления предложены в работах [13,14], где интенсивность выхода распыленных атомов трактуется как сумма вкладов, вносимых линейным каскадом столкновений и тепловым пиком. Под тепловым пиком понимается локальная область вблизи поверхности металла с высокой плотностью энергии, формируемая на поздних стадиях эволюции каскада ($t \sim 10^{-11}$ с), когда энергия бомбардирующего иона, распределяясь между атомами в этой области, приводит к уровню возбуждению (средняя энергия, приходящаяся на один атом), соответствующему «температуре» T_0 . Согласно модели «теплового пика» [13], при $T_0 < T_{cr}$ (T_{cr} - критическая точка вещества мишени), дополнительная эмиссия происходит за счет испарения атомов из области пика. В модели «свободного газового потока» [14] предполагается, что при $T_0 > T_c$, вещество в объеме теплового пика претерпевает фазовый переход и превращается в плотный пар (состоящий, в основном, из атомов), который под действием высокого давления расширяется в вакуум, увеличивая интенсивность выхода распыленных атомов. Отметим, что в [14] постулируется движение атомов без столкновений на отлете от мишени, что не соответствует условиям распыления металлов при $T_0 > T_c$ и, более того, исключает из рассмотрения процессы конденсации атомов [15,16]. Предполагая столкновения атомов и конденсацию части атомов в димеры и кластеры на начальной стадии расширения потока пара атомов металла, в [15] предложена модель эмиссии, в которой получена формула для расчета энергетических спектров атомов. В [15] показано, что рассчитанные спектры атомов хорошо согласуются с измеренными спектрами атомов индия и инертных газов, эмитированных в нелинейном режиме распыления (при $T_0 > T_c$,) из индия и замороженных инертных газов.

Современные аналитические методы и технологии, нацеленные на создание новых материалов, все более ориентируются на использовании многоатомных ионов в качестве бомбардирующих частиц. Это стимулирует исследование механизмов эмиссии частиц, эмитируемых в нелинейном режиме распыления. Вместе с тем, вопрос о природе

образования димеров и кластеров в нелинейном режиме распыления металлов до сих пор остается открытым.

В настоящей работе на основе анализа условий, возникающих при распылении поверхности металлов многоатомными ионами, предложена модель эмиссии димеров, в рамках которой получены аналитические формулы для расчета распределений по кинетическим энергиям нейтральных и положительно заряженных димеров, эмитированных в нелинейном режиме распыления металлов (при $T_0 > T_c$). Сравнение рассчитанных энергетических спектров нейтральных и положительно заряженных димеров с соответствующими распределениями, измеренными при распылении металлов в режиме нелинейных каскадов столкновений, показало их хорошее соответствие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения Государственного задания проведения научно-исследовательских работ (код проекта 3087).

- [1] *Sputtering by Particle Bombardment, Issue 1*: Ed. by Behrisch R. (Springer, Berlin, 1981).
- [2] Sigmund P. // *Phys. Rev.* 1969. V.184, P. 383.
- [3] *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Ed. by Behrisch R. and Eckstein W. (Springer, Berlin, 2007).
- [4] Konnen G.P., Tip A., De Vries A.E. // *Radiation Effects*. 1974. V. 21, P. 269.
- [5] Konnen G.P., Tip A., De Vries A.E. // *Radiation Effects*. 1975. V. 26, P. 23.
- [6] Brunelle A., Della-Negra S., Depauw J., Jacquet D., Le Beyec Y., Pautrat M. // *Physical Review A*. 2001. V. 63, № 2, P. 022902.
- [7] Belykh S.F., Bitensky I.S., Mullajanov D., Rasulev U.Kh. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1997. V. B 129, P. 451.
- [8] Belykh S.F., Palitsin V.V., Veryovkin I.V., Adriaens A., Adams F. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2003. V. 203. P. 164.
- [9] Wucher A. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252, № 19, P. 6482.
- [10] Belykh S.F., Habets B., Rasulev U.Kh., Samartsev A.V., Stroev L.V., Veryovkin I.V. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2000. V. B 164-165, P. 809.
- [11] Veryovkin I.V., Belykh S.F., Adriaens A., Adams F. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2004. V. B 219-220C, P. 215.
- [12] Samartsev A., Duvenbeck A., Wucher A. // *Physical Review B*. 2005. V. 72, P. 115417.
- [13] Sigmund P., Claussen C. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52, P. 990.
- [14] Urbassek H.M., Michl J. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1987. V. B 22, P. 480.
- [15] Бельх С.Ф., Толстогузов А.Б., Лозован А.А., Алешин М.Е., Елантьев И.А. // *ЖЭТФ*. 2014. Т. 145, в.4, с. 643.
- [16] Belykh S. F., Tolstogouзов A. B., Lozovan A. A., Aleshin M. E., Elantyeв I. A. // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotr. Neutron Tech.* 2015. V. 9. P. 172.

THE EFFECT OF THE ION ETCHING OF SPUTTERED BI: YIG FILMS ON THEIR SURFACE MORPHOLOGY AND MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES

V.N. Berzhansky^{1*}, A.N. Shaposhnikov¹, A.R. Prokopov¹, A.V. Karavainikov¹,
T.V. Mikhailova¹, V.I. Belotelov^{2,3*}, N.E. Khokhlov³, Yu.E. Vysokikh^{4*}

¹*Faculty of Physics, Department of Experimental Physics, Crimean Federal V. I. Vernadsky University, 95007, Simferopol, Russia, v.n.berzhansky@gmail.com*

²*Faculty of Physics, Department of Photonics and Microwave Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia, v.i.belotelov@ya.ru*

³*Magneto-optics, plasmonics and nanophotonics Laboratory, Russian Quantum Center, 143025, Skolkovo, Moscow Region, Russia, v.i.belotelov@ya.ru*

⁴*NT-MDT Co., 124482, Zelenograd, Moscow, Russia, vysokikh@ntmdt.ru*

To create a thin-film multilayer structures of one-dimensional magnetophotonic crystals (1D-MPC) [1, 2] or the similar one [3] with high optical and magneto-optical (MO) characteristics for visible spectrum region it is necessary to satisfy a number of requirements to the parameters of functional layers of these structures. In particular, the surface roughness of the magneto-active layers must not exceed a few nanometers. Earlier we have been reported about effects of ion-beam pre-treatment of gadolinium-gallium garnet (GGG) substrates [4] and the heating rate during crystallization process [5] on optical and MO properties of magneto-active Bi-substituted iron garnet (Bi: YIG) films of nanoscale thickness. The properties of the films were measured by optical and magneto-optical spectroscopy, scanning electron and atomic force microscopy (AFM) (see Figs. 1, a-c).

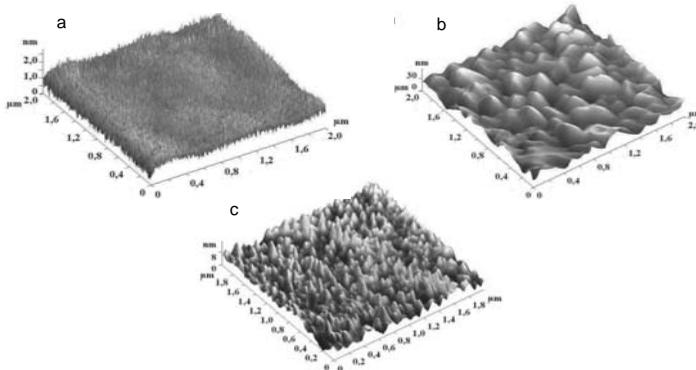


Fig. 1. The AFM-images of Bi: YIG films deposited on GGG substrates: a – amorphous as-sputtered film; b, c - the films crystallized at heating rate 40 and 2 °/min correspondingly. Film thickness is 150 nm, and all films were crystallized during 20 min at temperature 650 ° [4].

It was shown that the highest value of specific Faraday rotation $\Theta_F = -7.8^\circ/\mu\text{m}$ at $\lambda = 655\text{ nm}$ in the films of composition $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ was obtained at deposition on GGG substrates which were pre-annealed in the air and pre-treated by low energy oxygen plasma. The average roughness (AR) and root mean square (RMS) of such films was not exceed 2 – 3 nm.

Traditionally microcavity 1D-MPC is realized as Bi-substituted rare-earth iron garnet film placed between two dielectric Bragg mirrors. Earlier [2] to obtain 1D-MPCs with high MO characteristics we have proposed the microcavity 1D-MPCs of general formula Substrate/ $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^m/\text{M1}/\text{M2}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^m$. Here M1 is sub-layer with low Bi content, M2 is the main magneto-active layer with high Bi content and m is the number of pairs of oxide dielectric mirrors. The reason for use a double magneto-active layer M1/M2 is the technological difficulties related to deposition and crystallization of garnet films with high Bi content on SiO_2 films. In contrast with crystallization on garnet substrates (epitaxial growth) crystallization of Bi: YIG films on SiO_2 once occurs by the mechanism of spontaneous crystallization [6]. In this case, AR and RMS can reach a few tens of nanometers.

Using our previously results, in this work an attempt was made to synthesize Bi: YIG films with low values of AR and RMS and high MO responses on non-garnet amorphous substrates of fused quartz and SiO_2 films. To reduce film roughness, the ion etching of crystallized Bi: YIG films was used.

Bi: YIG films have been prepared by reactive ion-beam sputtering in argon-oxygen mixture on the fused quartz substrates and SiO_2 films as described elsewhere [2-4]. The films in double magneto-active layers were sputtered and crystallized separately at optimal crystallization temperature 700 °C in the air at atmospheric pressure. M1 magneto-active sub-layer have a composition $\text{Bi}_{1.0}\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ and the main magneto-active layer have a composition $\text{Bi}_{2.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{4.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_{12}$. Thicknesses of M1 and M2 magneto-active layers are 57 and 95 nm, correspondingly. The Faraday hysteresis loops of the films were measured using Faraday magneto-polarimeter at the wavelength 655 nm. The atomic force microscopy was used to study the influence of the ion etching on the roughness of the films. The ion etching was carried out in argon-oxygen mixture at ion energies of 1.0 and 0.5 keV and different exposure time.

The AFM images of the film surfaces after various stages of growth and processing are present in Fig. 2, and the roughness and Faraday rotation angle (FR) data of the films – in Table 1. On the following pictures one can see the obvious difference of morphology and roughness parameters of the films after each technological operation. AR and RMS of as-

sputtered amorphous M1 films do not exceed 0.4 and 0.5 nm, respectively (Fig. 2, a). These values increase to 1.3 and 1.6 nm, respectively, after M1 film crystallization (Fig. 2, b).

The dramatic rise of the roughness occurs when the sputtered main amorphous M2 film was crystallized on top of the M1 film (Fig. 2, c). AR and RMS of a double magneto-active layer M1/M2 reach the values more than 12 and 15 nm, crystallite density increased significantly. The roughness reduction by adjusting of the heating rate during crystallization process was not achieved.

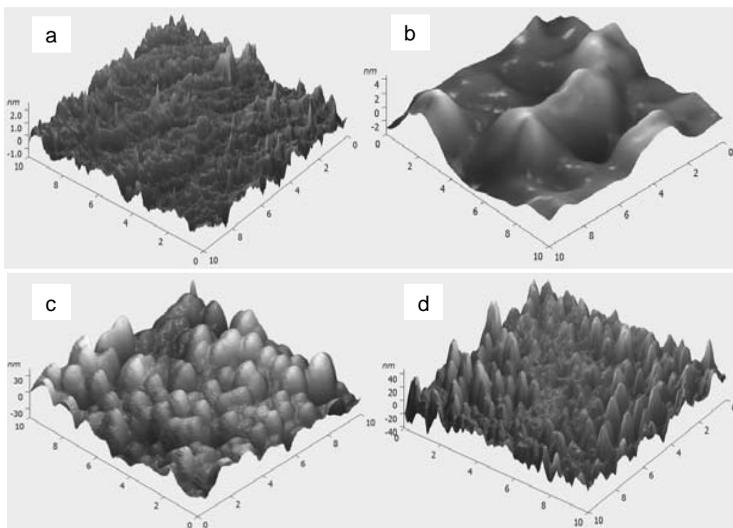


Fig. 2. The AFM images of the film surfaces after various stages of growth and processing: a – as-sputtered amorphous M1 film; b – crystallized M1 film; c – M2 film sputtered and crystallized on top of M1 film; d – M1/M2 film after ion etching in argon-oxygen mixture at ion energy 0.5 keV, the angle of incident ions is 30° and the etching time is 5 min. The scan area is 10x10 μm .

The ion etching has a specific effect on the film surface. At ion energy of 1 keV the ion etching rate was approximately 10 nm/min, the degree of surface damage was very significant, peak-to-peak value reach 120 nm, crystallite density decreased. The decrease of the ion energy up to 0.5 keV significantly reduced the parameters of the roughness: peak-to-peak value was reduced to 89.1 nm, AR and RMS – to 8.9 and 11.6 nm, correspondingly. The value of FR at ion etching depended only on the film thickness. In such a way, the effect of polishing ion etching was achieved.

The observed images caused by evolution of the film surface morphology under ion bombardment. It is known that when the low energy ion beams are used to bombard materials, the surface often develops a periodic pattern or “ripple” structure and different types of patterns are observed to develop under different conditions [7]. A patterns may follow the crystallographic directions of the surface, or be situated along the ion beam direction. Their formation is the expression of a dynamic balance among fundamental surface kinetic processes.

In addition, in our opinion, the great importance to achieve a polishing etching of such films has a degree of uniformity of the ion beam over the cross section.

Table 1. The roughness and Faraday rotation angle data of the films after various stages of growth and processing

| Image | Peak-to-peak value, nm | AR, nm | RMS, nm | FR, deg. |
|-------|------------------------|--------|---------|----------|
| a | 4.2 | 0.37 | 0.47 | 0 |
| b | 8.6 | 1.31 | 1.62 | 0.02 |
| c | 88.4 | 12.46 | 15.32 | 0.30 |
| d | 89.1 | 8.9 | 11.6 | 0.23 |

Perhaps, over significant polishing effect will be observe at lower ion energy. Therefore, the experiments of ion etching of Bi: YIG films in order to determine the conditions to further reducing their roughness will be continued.

- [1] M. Inoue, R. Fujikawa, A. Baryshev, A. Khanikaev, P. B. Lim, H. Uchida, O.A. Aktsipetrov, A.A. Fedyanin, T. Murzina, A. Granovsky, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 39 (2006) R151–R161.
- [2] V.N. Berzhansky, T.V. Mikhailova, A.V. Karavainikov, A.R. Prokopov, A.N. Shaposhnikov, I.N. Lukienko, Yu.N. Kharchenko, O.V. Miloslavskaya, N.F. Kharchenko, J. Magn. Soc. Jpn. Vol. 36 (2012) 42-45.
- [3] N. E. Khokhlov, A. R. Prokopov, A. N. Shaposhnikov, V. N. Berzhansky, M. A. Kozhaev, S. N. Andreev, Ajith P. Ravishankar, Venu Gopal Achanta, D. A. Bykov, A. K. Zvezdin, V. I. Belotelov. J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 095001.
- [4] A.N. Shaposhnikov, A.R. Prokopov, A.V. Karavainikov, V.N. Berzhansky, T.V. Mikhailova, V.A. Kotov, D.E. Balabanov, I.V. Sharay, O.Y. Salyuk, M. Vasiliev, V.O. Golub, Materials Research Bulletin. Vol. 55 (2014) 19–25.
- [5] V.N. Berzhansky, A.N. Shaposhnikov, A.R. Prokopov, A.V. Karavainikov, T.V. Mikhailova, V.G. Baryakhtar, I.V. Sharay, V.O. Golub, O.Y. Salyuk, International Conference “Functional materials-2013” (ICFM2013), Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra, 29 September – 5 October 2013 : Abstracts. – P. 215.

- [6] V.N. Berzhansky, A.N. Shaposhnikov, A.R. Prokopov, A.V. Karavainikov, E.T. Milyukova, A.G. Nesteruk, N.F. Kharchenko, Yu.N. Kharchenko, I.N. Lukienko, O.V. Miloslavskaya, I.V. Sharay, V.I. Belotelov, The Proceedings of XIV International Conference on Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials and Components (ICEEE – 2012), Ukraine, Crimea, Alushta, 17 – 22 September 2012 : Abstracts. – P. 33-35.
- [7] Wai Lun Chan and Eric Chason, Journal of Applied Physics, 101 (2007) 121301-1 121301-46.

**ОЦЕНКА РАСПЫЛЕНИЯ ОБРАЩЕННЫХ К ПЛАЗМЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИСТЕНОЧНОГО
ПАДЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА С УЧЕТОМ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ
ЭМИССИИ В НАКЛОННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

**PLASMA-FACING SURFACE SPUTTERING ESTIMATION USING A MODEL OF
THE ELECTRIC POTENTIAL DISTRIBUTION IN THE PRESENCE OF
SECONDARY ELECTRON EMISSION IN OBLIQUE MAGNETIC FIELD**

И.Е. Бородкина, И.В. Цветков
I.E. Borodkina, I.V. Tsvetkov

*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Каширское ш., 31,
Москва, Россия, e-mail:borodkinaie@gmail.com*

In this work the useful analytical approximation for the electric potential profile in the presence of the secondary electron emission in the oblique magnetic field is suggested. It is in good agreement with respective simulation performed with the combined PIC and Monte Carlo code ELECTRAN. The influence of the magnetic field inclination angle on the angle and energy distributions of ions reaching the wall and thus on the effective sputtering is analyzed for various first wall materials.

В рамках реализации международного проекта ITER в настоящее время большое внимание уделяется изучению процессов в пристеночной области плазмы, существенно влияющих как на время удержания плазмы, так и на параметры удерживаемой плазмы. Для моделирования динамики заряженных частиц, а также процессов захвата и отражения изотопов водорода, процессов распыления обращенных к плазме элементов (ОПЭ) необходимо корректное описание пристеночной области, в том числе распределения потенциала электрического поля. Также хорошо известно, что вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ) сильно влияет на процессы взаимодействия плазмы с поверхностью. Эксперименты показывают, что ВЭЭ уменьшает пристеночное падение потенциала [1], что в свою очередь, уменьшает энергию падающих на поверхность ионов, а следовательно, уменьшается распыление и количество примесей в плазме. С другой стороны возвращение части вторичных электронов на поверхность вследствие ларморовского вращения в наклонном магнитном поле уменьшает эффективный выход ВЭЭ. В данной работе исследовано влияние ВЭЭ на распределение потенциала электрического поля около ОПЭ при наклонном магнитном поле с учетом вышеописанных процессов. Проведена оценка распыления ОПЭ при различных углах наклона магнитного поля при наличии ВЭЭ.

В установках типа токамак магнитное поле обычно почти параллельно первой стенке, но с различными поверхностями лимитеров, зеркал и дивертора может составлять разные углы. При наклонном к поверхности магнитном поле в приповерхностном слое ОПЭ можно выделить три области [2]: плазменный предслой, магнитный предслой и Дебаевский слой. Расчёт распределения потенциала электрического поля в приповерхностном слое в присутствии наклонного магнитного поля, как правило, является достаточно сложной численной задачей. Ранее [3] нами были получены простые для использования аппроксимационные формулы, которые послужили основой для учета влияния ВЭЭ на распределения потенциала. Данные формулы в магнитном предслое (1) и в Дебаевском слое (2) имеют вид:

$$\psi = \psi_{mps} \cdot \exp\left(-\frac{\xi - \xi_{mps}}{\rho \cdot \sin(\alpha)}\right), \quad (1)$$

где $\psi = \frac{e \cdot (\varphi - \varphi_0)}{k \cdot T_e}$ - это безразмерный потенциал, $\xi = \frac{y}{r_d}$ - это расстояние от стенки,

выраженное в радиусах Дебая, φ_0 - потенциал на входе в магнитный предслой, α - это угол наклона магнитного поля, отсчитываемый от нормали к поверхности, $\psi_{mps} = \ln(\cos(\alpha))$ - величина падения потенциала в магнитном предслое, $\rho = R_{iCs}/r_d$ - ларморовский радиус иона со скоростью звука C_s , выраженный в радиусах Дебая,

$\xi_{mps} = \frac{-1}{a} \ln\left(\frac{\psi_w - \psi_{mps} + Q}{Q}\right)$ - координата границы Дебаевского слоя и магнитного

предслоя, $\psi_w = \frac{1}{2} \cdot \ln\left(2\pi \frac{m_e}{M_i} \cdot \frac{T_e + T_i}{T_e}\right)$ - величина плавающего потенциала,

соответствующего равенству потоков ионов и электронов на поверхность.

$$\psi(\xi) = \psi_w + Q - Q \cdot \exp(-a \cdot \xi) \quad (2)$$

$$a = \frac{\sqrt{-\Delta n_{mps} \cdot \psi_{mps}} - \sqrt{2\exp(\psi_w) + 4 \cdot \cos\alpha \cdot \sqrt{1 - (\psi_w - \psi_{mps})} + C_1}}{\psi_w - \psi_{mps}}$$

$$Q = \frac{1}{a} \cdot \sqrt{2\exp(\psi_w) + 4 \cdot \cos\alpha \cdot \sqrt{1 - (\psi_w - \psi_{mps})} + C_1}$$

$$C_1 = -\Delta n_{mps} \cdot \psi_{mps} - 6 \cdot \cos\alpha,$$

$\Delta n_{mps} = -\frac{\ln(\cos \alpha)}{(\rho \cdot \sin \alpha)^2}$ - это разница концентраций ионов и электронов на границе

магнитного предслоя и Дебаевского слоя, то есть при $\psi = \psi_{mps}$.

Когда магнитное поле почти параллельно поверхности ($\alpha > \alpha^*$, где $\alpha^* = \arccos\left(\sqrt{\frac{2\pi m_e}{M_i}}(1 + \frac{T_i}{T_e})\right)$ $\alpha^* = 85.25^\circ, 86.646^\circ$ для $M_i = (1, 2)m_H$ при $T_e = T_i$)

Дебаевский слой исчезает [4], и все падение потенциала происходит в магнитном предслое. Тогда распределение потенциала описывается следующим выражением:

$$\psi = \psi_w \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \xi}{3 \cdot \rho \cdot \sin(\alpha)}\right) \quad (3)$$

Показано, что описываемые приведенными аналитическими выражениями потенциалы хорошо согласуются с распределениями потенциала, полученными при решении уравнений МГД [2, 4] и при моделировании с помощью PIC-кода SPICE2 [5] для всех углов наклона магнитного поля без учета ВЭЭ (рис.1 $\alpha=80^\circ$). При увеличении угла наклона магнитного поля значение плавающего потенциала изменяется слабо, перераспределение потенциала происходит так, что падение потенциала в магнитном предслое и длина магнитного предслоя увеличиваются. Сравнение угловых распределений падающих на поверхность ионов, рассчитанных по разработанной модели и с помощью PIC-кодов [5, 6], также показало хорошее совпадение.

Как показано в работе [7], вторичная электронная эмиссия не влияет на величину падения потенциала в магнитном предслое ψ_{mps} . Для описания влияния ВЭЭ на распределение потенциала в Дебаевском слое использовано уравнение Пуассона из [8], модифицированное с учетом наличия электрического поля на границе с магнитным предслоем (1) и возвращения части вторичных электронов на поверхность вследствие ларморовского вращения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2 = & 2 \cdot \left(1 - \frac{\Gamma(\psi_{mps})}{1 - \Gamma(\psi_{mps}) \cos\alpha} \frac{1}{\sqrt{2M_i \cdot (-\psi_w + \varepsilon_e)}} (\exp(\psi) - \cos\alpha)\right) + \\ & + \frac{4}{\cos\alpha} \sqrt{\frac{m_e \cdot (1 + \tau)}{2M_i}} \left(\frac{\Gamma(\psi)}{1 - \Gamma(\psi)} \sqrt{\psi - \psi_w + \varepsilon_e} - \frac{\Gamma(\psi_{mps})}{1 - \Gamma(\psi_{mps})} \sqrt{\psi_{mps} - \psi_w + \varepsilon_e}\right) + \\ & + 2 \cdot (1 + \tau) \cos\alpha \left(\sqrt{1 - \frac{2(\psi - \psi_{mps})}{1 + \tau}} - 1\right) - \Delta n_{mps} \psi_{mps} \quad , \end{aligned} \quad (4)$$

$$\exp(\psi_w) = \sqrt{\frac{4\pi m_e (1 + \tau)}{M_i}} \cdot \frac{1}{1 - \Gamma(\psi_{mps})} \quad , \quad (5)$$

где $\tau = T_i/T_e$, ε_e – энергия вторичных электронов, Γ_e – коэффициент ВЭЭ,

$\Gamma(\psi) = \Gamma_e \exp(a(\psi - \psi_w))$, $a = \frac{\ln(v)}{\psi_{mps} - \psi_w}$, $v(\alpha, \frac{E}{vB})$ из [7] описывает изменение

концентрации вторичных электронов в Дебаевском слое за счет возвращения их на

поверхность из-за ларморовского вращения. Граничное условие (5) на поверхности получено из условия равенства потоков ионов и электронов. Распределения потенциала, вычисленные по (4-5) хорошо согласуются с результатами моделирования с помощью комбинированного PIC и Монте-Карло кода [9]. Рассчитаны угловые и энергетические распределения падающих на ОПЭ ионов при разных углах наклона магнитного поля с учетом ВЭЭ.

Используя полученные угловые и энергетические распределения, были вычислены коэффициенты распыления ОПЭ при разных углах наклона магнитного поля. Расчеты проводились для различных материалов ОПЭ. Результаты расчетов коэффициента распыления поверхности позволили сделать вывод, что с точки зрения роста распыления критичными являются области поверхности, с которыми магнитное поле составляет углы $\sim 80^\circ$ (рис.2).

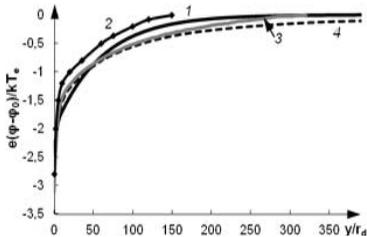


Рис. 1. Распределения потенциалов: аппроксимационная модель – 1, статья [2] – 2, код SPICE2 – 3, статья [4] – 4 ($T_e=T_i=30$ эВ, $n=10^{14}$ см $^{-3}$, $B=3.2$ Тл, $\alpha=80^\circ$)

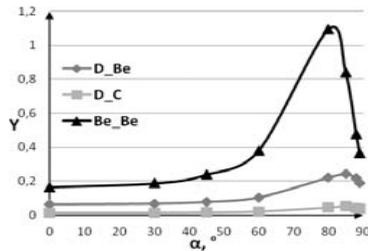


Рис.2. Зависимость распыления бериллия и углерода налетающими ионами D^+ и Be^{4+} от угла наклона магнитного поля ($T_e=T_i=20$ эВ, $n=3 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, $B=4.1$ Тл, $\Gamma_c=0.45$)

1. S. Takamura, S. Mizoshita and N. Ohno, Phys. Plasma 3(12) (1996) 4310.
2. R. Chodura, Phys. Fluids 25 (1982) 1628.
3. I. Borodkina et al., 41st EPS Conf. On Plasma Physics (Berlin) 2014.
4. P.C. Stangeby, 2012, Nucl. Fusion 52 083012.
5. R. Dejarnac, M. Komm, J. Stockel, R. Panek, J. Nucl. Mater. 31-34 (2008) 382.
6. G. Kawamura, A. Fukujama, Y. Tomita, J. Nucl. Mater. 390-391 (2009) 172.
7. K. Sato, H. Katayama, J. Nucl. Mater. 220-222 (1995) 501-505.
8. I.V. Tsvetkov, T. Tanabe, J. Nucl. Mater. 266-269 (1999) 714-720.
9. K. Inai, K. Ohya, G. Kawamura, Y. Tomita, Contrib. Plasma Phys. 50 (2010) 3-5, 458-463.

ВЫСОКОДОЗНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ И ЭРОЗИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОТОКОВ ИОНОВ He И Ar С ШИРОКИМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР (100-500⁰C)

HIGH-DOSE SPUTTERING AND EROSION OF TUNGSTEN SURFACE AT HIGHER TEMPERATURES (100-500⁰C) UNDER IRRADIATION BY FLOW OF He and Ar IONS WITH A WIDE ENERGY SPECTRUM

Н.В.Волков, Д.А. Сафонов
N.V.Volkov, D.A.Safonov

НИЯУ МИФИ, 115409, Каширское шоссе 31, Москва, Россия, e-mail: nvvolkov@mail.ru;
NRNU MEPhI, 115409, Kashirskoe sh. 31, Moscow, Russia, e-mail: nvvolkov@mail.ru

Study of the sputtering coefficient change, the surface topography development of a polycrystalline W samples, its alloys and other metals (Be, Cu, Mo) under irradiation by ion beams of 1H^+ , 4He^+ , 40Ar^+ with wide energy spectrum in the temperature range $T=100-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and radiation doses $\Phi = (0.1 - 20) \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$

1. Введение.

В экспериментальной технике при изучении последствий ионного воздействия и в ионной технологии при обработке поверхностей материалов в ряде случаев важно знать закономерности изменения топографии поверхности материалов от условий облучения – энергии и атомной массы ионов, дозы и температуры облучения [1-5].

С целью выявления особенностей изменения рельефа поверхности поликристаллических образцов W, его сплавов и ряда металлов (Be, Cu, Mo) в условиях воздействия на них потоков ионов с широким энергетическим спектром ($\sigma_E = 10-40\%$, $\langle E \rangle = 8-10 \text{ кэВ}$, где $\sigma_E = \Delta E / \langle E \rangle$, ΔE – ширина энергетического распределения на его полувысоте, $\langle E \rangle$ – средняя энергия ионов в пучке) проведено исследование изменения коэффициента распыления, развития рельефа поверхности (топографии) под облучением пучками ионов 1H^+ , 4He^+ , 40Ar^+ в диапазоне температур $T=100-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и доз облучения $\Phi = (0,1-20) \times 10^{18} \text{ ион/см}^2$.

2. Методика экспериментов.

Облучение полиэнергетическими однокомпонентными H^+ , He^+ , Ar^+ и двухкомпонентными $\text{H}^+ + \text{He}^+$ ($C_{\text{H}^+}: C_{\text{He}^+} = 1 : 1$), $\text{He}^+ + \text{Ar}^+$ ($C_{\text{He}^+}: C_{\text{Ar}^+} = 1 : 1$) пучками ионов выполнено на установке “ВОКАЛ” [6,7], формирующей пучок ионов с широким непрерывным гауссоподобным энергетическим спектром.

Энергия ионов в полиэнергетическом пучке находится в интервале $E = 1-15 \text{ кэВ}$ при величине их средней энергии $\langle E \rangle = 10 \text{ кэВ}$ (отношение ширины энергетического распределения- ΔE , измеренного на полувысоте к среднему значению- $\langle E \rangle$ составляет величину порядка $\sigma = \Delta E / \langle E \rangle = 40-50\%$).

Как следует из выполненных измерений, энергетический спектр ионов от каждой камеры с хорошим приближением описывается распределением Гаусса, поэтому суммарный энергетический спектр можно представить в аналитическом виде как сумму спектров, формируемых от каждой разрядной камеры ионного источника:

$$\frac{di}{dE} = \sum_{n=1}^3 1,4 I_n \Delta E_n^{-1} \exp\left[-0,5 \Delta E_n^{-2} (E_{no} - E)^2\right], \quad (1)$$

где I_n – ионный ток пучка, формируемый от n-й разрядной камеры, $n=1, 2, 3$;

ΔE_n – ширина энергетического спектра на полувысоте распределения;

E_{no} – средняя энергия ионов в пучке, получаемых от n -й разрядной камеры.

Ток пучка ионов H^+ , He^+ составлял величину $j = 10-15$ мкА/см². Давление остаточных газов в области образца находилось на уровне $p = (1-6) \times 10^{-5}$ Па. Температура образцов в процессе облучения контролировалась терпарой и составляла без подогрева менее 100 °С и с подогревом 500±10 °С.

Для исследований были выбраны образцы W и его сплавов:

W(1) – горячепрессованный, прутковый (10x10x2 мм);

W(2) – сплав W-1%Re (Ø7x2 мм);

W(3) – W покрытие (толщиной 1 мм) на Mo -подложке, полученное методом газофазного осаждения.

Металлы технической чистоты Be, Fe, Cu, Mo использовались для контроля процесса распыления.

Измерение величин коэффициентов распыления Sp проведено тремя методами [7]:

- весовой метод- по потере веса образца;
- методом ступеньки (высота ступеньки на границе распыленной и защищенной областей)- по величине распыленного материала, который определяется как объем материала, удаленный с поверхности мишени в процессе распыления;
- методом фотометрирования – по изменению прозрачности стеклянного коллектора в результате осаждения на него распыленных атомов мишени.

Погрешность измерений не превышает ±30 – 50%.

Исследование рельефа поверхности образцов выполнено с помощью профилографов-профилометров ПП-210 и α -Step (порог чувствительности 5 нм) и растровых электронных и ионных микроскопов РЭМ-100, “OXFORD-LINK” (UK), Strata-235 и Qvarta-3D.

Измерение шероховатости проводилось на профилометре T R-200, в соответствии с ГОСТ 2789-73.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Распыление образцов вольфрама. В табл.1 представлены данные измеренных величин коэффициентов распыления Sp образцов W и массивных образцов Be, Mo при облучении полиэнергетическими одно- (H^+ , He^+ и Ar^+) и двух-компонентными пучками ионов $H^+ + He^+$ и $He^+ + Ar^+$ до доз $\Phi = (1-2) \times 10^{18}$ ион/см² и температурах <100 °С и 500 °С. Из полученных данных следует, что максимальное значение Sp соответствуют облучению ионами Ar^+ ($4,0 \pm 1,0$ ат./ион), а минимальное – H^+ ($(8,5 \pm 1,0) \times 10^{-4}$ ат./ион; $T = 500$ °С). Влияние температуры облучения на величины Sp находятся в пределах ошибок измерений.

В случае облучения образцов W двухкомпонентным пучком ионов, величины коэффициентов распыления существенно зависят от атомной массы (приведенной массы) ионов в пучке $M_{привед} = 0,5 (M_1 + M_2)$: $H^+ - 1$ а.е.м. $\Rightarrow Sp = (9,0 \pm 1,0) \times 10^{-4}$ ат/ион; $H^+ + He^+ - 2,5$ а.е.м. $\Rightarrow Sp = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ ат/ион; $He^+ - 4$ а.е.м. $\Rightarrow Sp = (2,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ ат/ион; $He^+ + Ar^+ - 22$ а.е.м. $\Rightarrow Sp = 2,0 \pm 1,0$ ат/ион; $Ar^+ - 40$ а.е.м. $\Rightarrow Sp = 4,0 \pm 1,0$ ат/ион. Аналогичная зависимость наблюдается и для других материалов

Формирование топографии поверхности. На рис.1 представлены фотографии поверхности образцов W(1) после облучения пучками ионов H^+ , $H^+ + He^+$, $He^+ + Ar^+$ ($C_{H^+} : C_{He^+} = 1 : 1$; $C_{He^+} : C_{Ar^+} = 1 : 1$) со средней энергией $\langle E \rangle = 10$ кэВ до дозы $(1-2) \times 10^{18}$ ион/см², температура облучения <100 °С, которые показывают существенное изменение рельефа поверхности при одновременном облучении ионами $H^+ + He^+$, $He^+ + Ar^+$.

Например, облучение пучком $H^+ + He^+$ (рис.1б) приводит к образованию на поверхности вольфрама «выступов» и «впадин» с характерными размерами 0,1 – 0,5

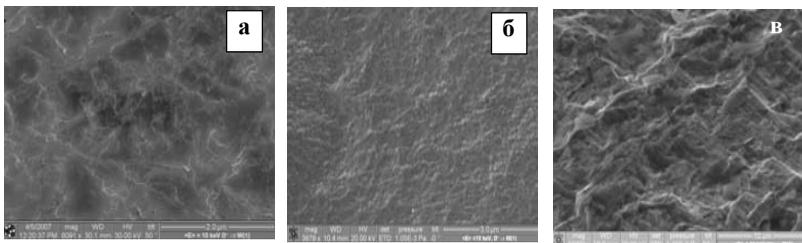
мкм (хаотически расположенных), границы отдельных кристаллитов не проявляются.

Таблица 1.

Коэффициенты распыления (S_p , ат./ион) образцов при облучении пучком ионов H^+ , He^+ и Ar^+ с широким энергетическим спектром (средняя энергия ионов в пучке $\langle E \rangle = 10$ кэВ)

| Мишень | Ve | | Mo | | W | |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Температура, °C | <100 | 500 | <100 | 500 | <100 | 500 |
| Ионы | | | | | | |
| H^+ | $(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$ | $(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-2}$ | $(3,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ | $(4,1 \pm 1,0) \times 10^{-3}$ | $(9,0 \pm 1,0) \times 10^{-4}$ | $(8,5 \pm 1,0) \times 10^{-4}$ |
| He^+ | $(9,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ | $(10,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ | $(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ | $(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-2}$ | $(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ | $(3,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ |
| $H^+ + He^+$ | $(5,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ | $(5,5 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ | $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$ | $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$ | $(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ | $(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ |
| Ar^+ | $4,0 \pm 1,0$ | $3,8 \pm 1,0$ | $4,0 \pm 1,0$ | $7,0 \pm 1,0$ | $4,0 \pm 1,0$ | $4,0 \pm 1,0$ |
| $He^+ + Ar^+$ | $2,0 \pm 1,0$ | - | $2,0 \pm 1,0$ | $4,0 \pm 1,0$ | $2,0 \pm 1,0$ | $2,0 \pm 1,0$ |

В случае облучения образцов W двухкомпонентным пучком ионов $He^+ + Ar^+$ (рис.1б) формируется более сложный рельеф поверхности, который можно условно разделить на две составляющие. Первая компонента формирования рельефа обусловлена образованием мелких пор (0,1 – 1 мкм), которые с ростом дозы облучения $\Phi > 1 \times 10^{18}$ ион/см² объединяются. Вторая компонента – образование периодически расположенных крупных «выступов» и «впадин» с размерами между «ребрами» 5 – 10 мкм, характерными для средних размеров кристаллитов (границы отдельных кристаллитов не выявляются).



а – H^+ , б – $H^+ + He^+$, в – $He^+ + Ar^+$

Рис.1. Фотографии поверхности образцов W(1), облученных пучком ионов со средней энергией $\langle E \rangle = 10$ кэВ до дозы $(1-2) \times 10^{18}$ ион/см² (изображение получено во вторичных ионах на растровом ионном микроскопе)

Обсуждение результатов. Как показывают проведенные оценки энерговыделения F_q в теле W-мишени под облучением пучками ионов с широким энергетическим спектром значительное увеличение F_q в верхних монослоях возможно при углах выше 40 – 60°, поэтому для исключения влияния угловых зависимостей S_p необходимо проводить эксперименты по распылению при углах, близких к

нормальному падению пучка ионов и незначительной шероховатости поверхности [8-10].

При этом энерговыделение F_q в приповерхностном слое $\langle x \rangle$ имеет существенно более низкие значения по сравнению с облучением пучком ионов с узким энергетическим спектром (моноэнергетическим пучком). Последнее позволяет считать, что при облучении пучками заряженных частиц с широким энергетическим спектром величина S_p должна быть ниже по сравнению с облучением моноэнергетическим пучком. Однако в экспериментах это проявляется в смещении зависимости $S_p(E)$ в область больших энергий при облучении материалов легкими ионами вследствие особенностей развития каскадов смещений.

Как следует из анализа состояния материалов, под облучением полиэнергетическим пучком ионов в приповерхностном слое формируется дефектная структура в виде мелких пор и каналов (процесс блистерообразования не наблюдается).

Для оценки последствий радиационного воздействия пучков ионов с широким энергетическим спектром сделано предположение о доминирующей роли образования дефектов и их распределений в приповерхностном слое. При этом основным параметром, описывающим процесс образования и накопления дефектов, может быть каскадная функция, которая, в общем виде, зависит от упругих и неупругих взаимодействий движущейся частицы с атомами материала мишени [11,12].

3. Заключение.

Определены величины коэффициентов распыления W , его сплавов и ряда чистых поликристаллических металлов (Be, Ti, Fe, Cu, Mo) при облучении одно- и двухкомпонентными пучками ионов H^+ , He^+ , Ar^+ с широким (гауссоподобным) энергетическим спектром (температура облучения $<100^\circ C$ и $500^\circ C$).

Выявлена закономерность увеличения коэффициента распыления W с ростом приведенной массы ионов в пучке $M_{\text{привед}} = (\sum M_j)/j$, где M_j атомная масса j - иона в пучке (для двухкомпонентного пучка $M_{\text{привед}} = (M_1 + M_2)/2$).

Установлено, что при распылении образцов W и его сплавов пучком ионов с широким энергетическим спектром $H^+ + He^+$, $He^+ + Ar^+$ со средней энергией 10 кэВ формируется развитый рельеф поверхности (пористый), который обусловлен присутствием внедренных газовых атомов в приповерхностном слое материала (температура облучения до $100^\circ C$).

1. Ф.Ф. Комаров, Ионная имплантация в металлы, Москва: Металлургия, 1990.
2. G.Federici, Nucl. Mater. 110 (2000) 287.
3. К.Барнет, М.Харисон, Прикладная физика атомных столкновений. Плазма, Москва: Энергоатомиздат, 1987.
4. V.V.Afrosimov, I.P.Dadkovskii, A.I.Kislyakov. Phys-Tech. Phys. 3. (1982) 3.
5. E.L.Berezovskii, A.I.Kislyakov, Y.Petrov., Plasma Phys. 6 (1980) 760.
6. Н.В.Волков, Б.А.Калин, Ионный ускоритель «ВОКАЛ», Сб. Материаловедческие вопросы атомной техники, Москва: Энергоатомиздат, 1991.
7. Б.А.Калин, Н.В.Волков, Известия вузов. Физика. 9 (2007). 158.
8. Р.Бериш, Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Москва: Мир, 1984.
9. Н.В.Волков, Б.А. Калин, Поверхность. 5 (2003) 43.
10. J.P.Biersack, L.G.Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257.
11. B.A.Kalin, N.V.Volkov, Abstracts of the 6-th International Ural Seminar "Radiation Damage Physics of Materials and Alloys" Snezhinsk, 2007. P.19– 20.
12. P.Sigmund, A.Gras-Marti, Nucl. Instr. Meth., 168 (1980) 389.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ НАЛЕТАЮЩЕГО КЛАСТЕРА Cu_3 НА
ПОВЕРХНОСТИ $\text{Cu}(100)$ С МОНОАТОМНОЙ СТУПЕНЬЮ**
**SIMULATING THE DYNAMICS OF INCIDENT Cu_3 CLUSTER ON THE
 $\text{Cu}(100)$ SURFACE WITH MONATOMIC STEP**

Е.В. Дуда, Г.В. Корнич

E.V.Duda, G.V.Kornich

*Запорожский национальный технический университет, Запорожье, Украина,
e-mail: duda.evgen@yandex.ru*

The results of the simulation of the dynamics of a cluster of Cu_3 on the $\text{Cu}(100)$ surface near the step thick of one atomic layer presented. The simulation was performed by the method of temperature-accelerated molecular dynamics.

Исследовались релаксация и термическая диффузия кластера Cu_3 , налетающего на поверхность $\text{Cu}(100)$ вблизи ступени, толщиной один атомный слой, а также динамика атомных переходов, не приводящих к перемещению кластера, за времена до 1 мкс. Моделирование выполнялось методом температурно-ускоренной молекулярной динамики [1], энергии атомных переходов определялись методом NEB [2].

Кластер, случайным образом ориентированный в пространстве, налетал на мишень нормально к ее поверхности с энергией 0.6 – 3 эВ. Равновесная температура подложки моделировалась в интервале 500 – 700 К. Дальнейшее моделирование проводилось с кластерами, которые оставались единым целым после взаимодействия с поверхностью. Таковыми считались также такие распределения атомов на подложке после столкновения, которые могли объединиться в кластер в результате одного атомного перехода.

Расстояние от кластера до ступени определялось, как показано на рис.1. Точка, от которой измеряется расстояние до ступени, является центром квадрата, вершины которого расположены на центрах масс изображенных кластеров. В случае, если атомы расположены вдоль одной прямой, расстояние до ступени определялось от центрального атома.

Кластер перемещается из одного приведенного на рис. 1 положения в другое в результате термически активированных перескоков одного из его атомов, что геометрически эквивалентно повороту кластера на 90° .

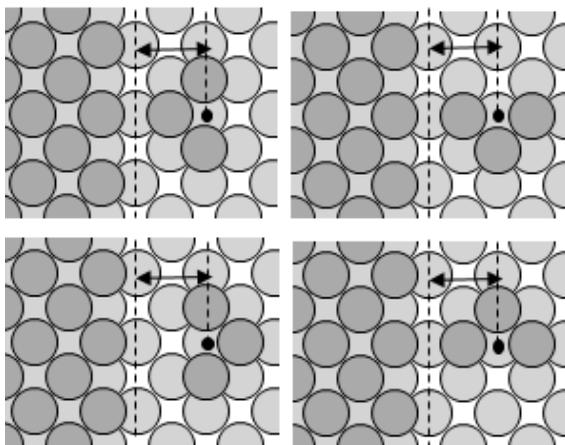


Рис. 1. Определение расстояния между кластером и ступенью.

На приведенных ниже графиках (рис. 2) логарифм среднего времени, которое кластер пребывает в одном положении между двумя последовательными поворотами, обратно пропорционален температуре подложки, как и следовало ожидать в случае термоактивированного процесса.

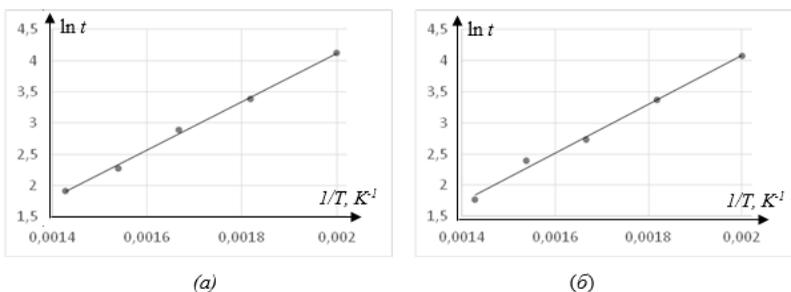


Рис. 2. Зависимости логарифма среднего времени, проходящего между двумя последовательными поворотами кластера, от температуры подложки при расстояниях до ступени: (а) $R=2$; (б) $R=1.5$ постоянных решеток.

На рис. 3 представлена зависимость времени, проходящего между двумя последовательными поворотами кластера, от расстояния до ступени, выраженном в постоянных решетках, при равновесной температуре подложки 600 К. Из диаграммы видно, что при расстояниях больше двух постоянных решетки, вращение кластера перестает зависеть от присутствия одноатомной ступени.

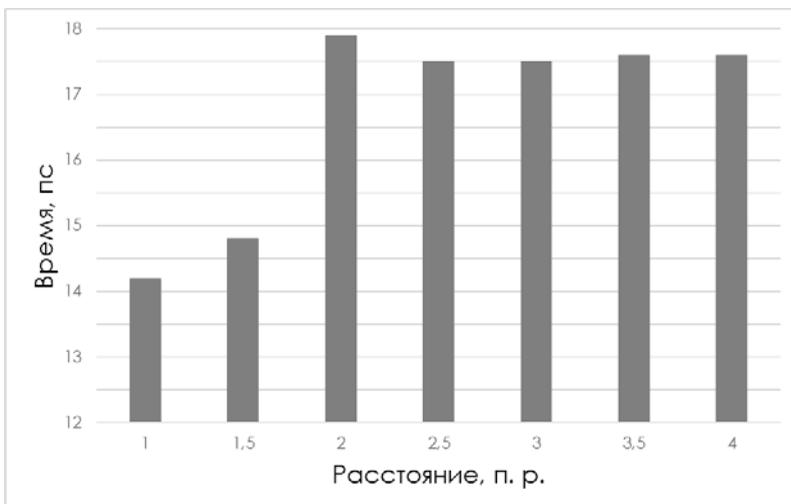


Рис. 3. Зависимость среднего времени, проходящего между двумя последовательными поворотами кластера, от расстояния до ступени при температуре 600 К.

Таким образом, на основе температурно-ускоренной молекулярной динамики [1] построена вычислительная система, позволяющая моделировать не только столкновительную часть взаимодействия энергетического атомного кластера с поверхностью мишени, но и термическую релаксацию системы с последующим рассмотрением ее термоактивированной эволюции.

1. M. R. Sorensen, A. F. Voter, *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112, №21, 9599.
2. G. Henkelman, H. Jonsson, *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113, №22, 9978.

SPUTTERING OF METAL CLUSTERS ON HYDROCARBON SURFACES: A COMPARATIVE MOLECULAR DYNAMICS STUDY

O.A. Yermolenko¹, G.V. Kornich¹, S.G. Buga²

¹*Zaporozhye National Technical University, Zaporozhye, Ukraine,
oleksandr.yermolenko@gmail.com*

²*Federal State Budgetary Institution "Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials", Troitsk, Moscow, Russia*

Molecular dynamics simulations of the bombardment of metal clusters on a polyethylene surface by low-energy ions were performed. Substrates were cut from an orthorhombic polyethylene crystal with chain folds. The unit cell of the original polyethylene crystal was $7.417 \text{ \AA} \times 4.945 \text{ \AA} \times 2.547 \text{ \AA}$ in size and consisted of 12 atoms. The polyethylene chains were truncated at the bottom of the crystal, whilst the top surface was capped by chain folds, each consisting of five CH₂ segments. The model of the target also had an energy dissipation area and a layer of fixed atoms at the bottom of it. The polyethylene substrate obtained in this fashion contained 24138 atoms, the surface of the substrate was a (001) plane of the original polyethylene crystal capped with chain folds.

Configurations of metal clusters on the polyethylene surface were obtained in two stages. At the first stage we obtained the configurations of free copper and gold clusters during an iterative optimization process. At the second stage there was a free deposition of the obtained clusters on the surface followed by the annealing of the whole structure. In this fashion targets with deposited copper and gold clusters of 13, 27, 39 and 75 atoms were prepared. Side view of the sample with Cu₁₃ cluster is presented in Fig. 1.

The AIREBO potential [1] was used to model interaction between C and H atoms in polyethylene. The interaction between copper and gold atoms was described by many body potential [2]. Pairwise Lennard-Jones potential was used for metal-carbon and metal-hydrogen interactions. Interactions of bombarding ions with target atoms as well as energetic collisions between metal atoms on short distances were described by the purely repulsive pairwise Ziegler-Biersack-Littmark potential. The implementations of the above mentioned interatomic potentials that were used in simulations can be found at the homepage of the Molecular Dynamics Toolkit software package [3].

The bombardments of the target by argon and xenon ions with the energies of 100, 200 and 400 eV were simulated. The bombardments were performed along the surface normal, i.e. along polyethylene chains. Simulations were performed for each combination of the bombarding ion energy and the deposited cluster size. The cluster and a target area around it were exposed to the bombardment. The outer boundaries of the area were determined by a

condition according to which the bombarding ion at its initial position above the target is up to 5.5 \AA distant from the nearest atom of the cluster in the horizontal plane. To get an efficient coverage of the target area, the impact points of ion were selected from the base-2 Niederreiter two-dimensional pseudo-random sequence, which is discussed in [4] and implemented in the GNU Scientific Library [5]. Simulation of the each impact event lasted for 10 ps simulation time.

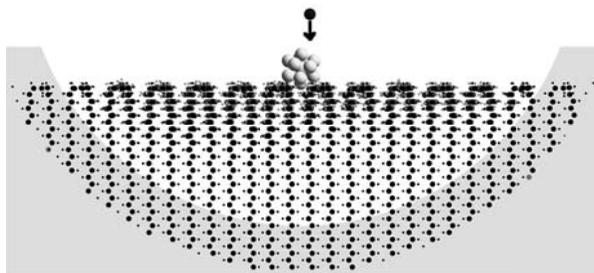


Fig. 1. Side view of the sample with Cu_{13} cluster. An arrow near the projectile shows the direction of the bombardment. Grayed zone represents energy dissipation area.

Figures 2 and 3 present the sputtering yields for fragments of copper clusters only for impacts in which the bombarding ion at its initial position above the target is up to 1.243 \AA (for Ar) and 1.425 \AA (for Xe) distant from the nearest cluster atom in the horizontal plane.

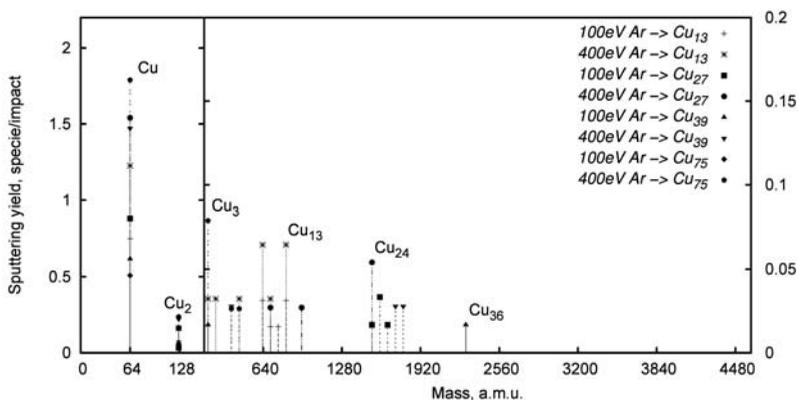


Fig. 2. The sputtering yield of copper cluster fragments formed during Ar bombardment

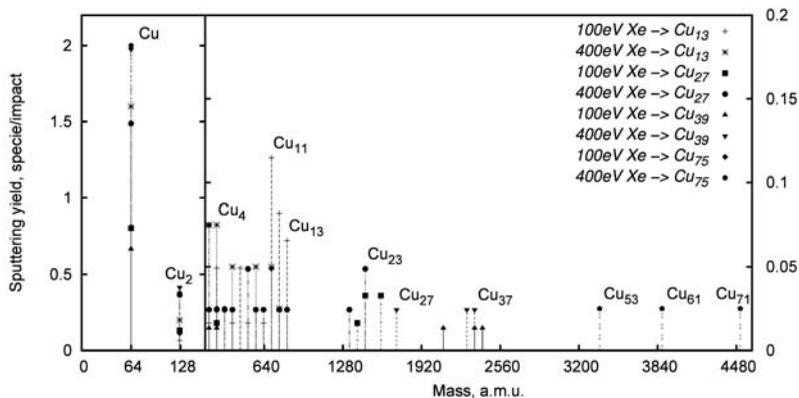


Fig. 3. The sputtering yield of copper cluster fragments formed during Xe bombardment

During those impacts ion interacts intensively with a cluster before reaching the surface. Single atoms of copper predominate among the sputtered fragments in terms of number of units. The bombarding with xenon instead of argon increases yields of monomers and dimers slightly and intensifies sputtering of heavy cluster fragments.

Figures 4 and 5 present the sputtering yields for fragments of gold clusters only for impacts in which the bombarding ion at its initial position above the target is up to 1.397 Å (for Ar) and 1.582 Å (for Xe) distant from the nearest cluster atom in the horizontal plane, i.e. interacts actively with a cluster before reaching the surface.

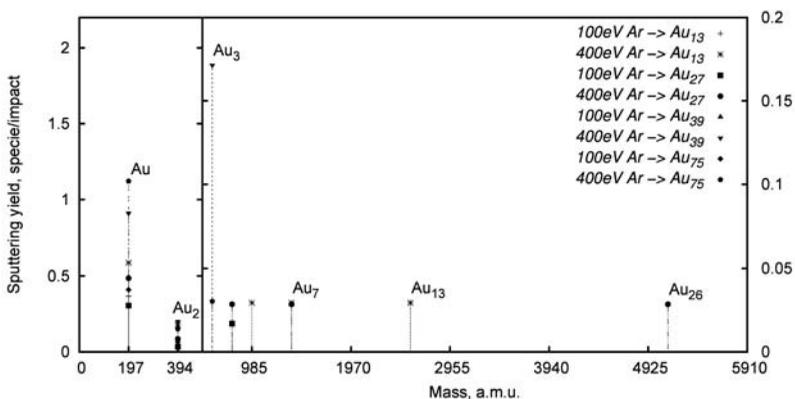


Fig. 4. The sputtering yield of gold cluster fragments formed during Ar bombardment

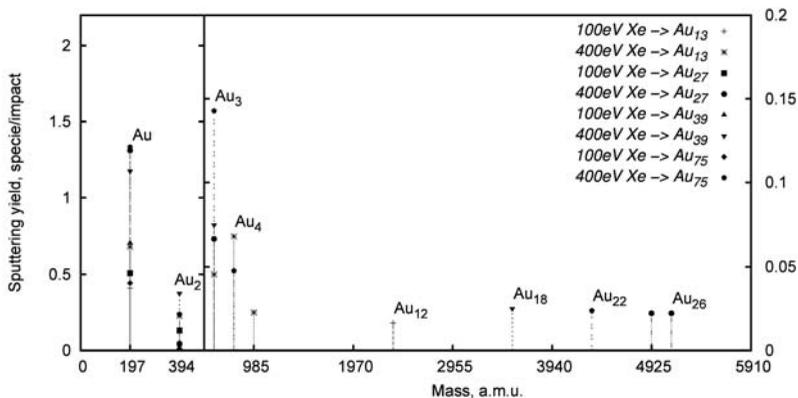


Fig. 5. The sputtering yield of gold cluster fragments formed during Xe bombardment

The bombardment of gold clusters gives lower yields of cluster fragments, yield has a lower variety in terms of produced cluster fragment sizes, but the main scenarios are similar to those found at the bombardment of copper clusters.

For the current number of simulations performed we observed only intact Cu_{13} cluster ejection from the substrate surface after some Ar impacts during bombardments without active interaction between cluster and the bombarding ion prior to its collision with the substrate.

Sputtering yields contain compounds composed of atoms of the substrate. The atomic hydrogen prevails in terms of a number of units in the yield of such compounds. The yield also contains a considerable amount of acetylene, methylene, ethenyl, methine and other hydrocarbon radicals. Sputtering yields of atoms of the substrate is noticeably lower in a case of xenon bombardment.

1. S.J. Stuart, A.B. Tutein and J.A. Harrison, *Journal of Chemical Physics* 112 (2000) 6472
2. G. Ackland, V. Vitek, *Physical Review B* 41 (1990) 10324.
3. Homepage of the Molecular Dynamics Toolkit: <http://www.nongnu.org/mdtk/>
4. P. Bratley, B.L. Fox, H. Niederreiter, *ACM Trans. Model. Comp. Sim.*, 2 (1992) 195.
5. Homepage of the GNU Scientific Library: <http://www.gnu.org/software/gsl/>

**УГЛОВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ,
РАСПЫЛЕННЫХ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ ИЗ МЕТАЛЛОВ**

**ANGULAR DISTRIBUTIONS OF PARTICLES
SPUTTERED FROM METALS WITH GAS CLUSTER IONS**

А.Е. Иешкин¹, Ю.А. Ермаков², В.С. Черныш¹
A.E. Ieshkin¹, Yu.A. Ermakov², V.S. Chsernysh¹

¹ *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: ieshkin@physics.msu.ru;*

² *НИИЯФ имени Д.В. Скобельцын, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
Россия.*

Presented are experimentally measured angular distributions of atoms, sputtered by noble gas cluster ion beams from metal targets. It is found that the type of the distribution is defined by the elastic properties of the target. A new mechanism of sputtering with cluster ions is suggested.

В последние десятилетия в области взаимодействия ускоренных ионов с поверхностью твердого тела активно развивается направление, связанное с кластерными ионами. Они уже нашли применение в качестве инструмента модификации поверхности и исследования ее свойств в различных отраслях производства и научных исследований [1, 2]. Тем не менее, процессы, происходящие при столкновении кластерного иона с мишенью, во многом остаются неизученными. В частности, угловые распределения распыленного вещества известны только для случая облучения меди и золота. Показано, что в этом случае наблюдаются так называемые латеральные угловые распределения [3, 4]. Тем не менее, отсутствуют систематические исследования угловых распределений распыленного вещества, которые могли бы привести к пониманию процессов, происходящих при распылении кластерами.

В докладе представлены результаты экспериментов по наблюдению угловых распределений вещества, распыленного из поликристаллических металлов (Cu, In, Mo, W) кластерными ионами благородных газов. Облучение производилось на ускорителе газовых кластерных ионов МГУ [5]. Энергия кластерных ионов составляла 10 кэВ. Ионы с размерами менее 80 атомов/заряд отклонялись от мишени с помощью постоянного магнита, установленного перед коллимирующей системой. Остаточное давление в камере составляло $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Диаметр пучка на мишени определялся диафрагмой и равнялся 1,3 мм. Облучение проводилось с дозами приблизительно 10^{17} см⁻². Для измерения угловых распределений распыленного вещества использовалась коллекторная методика. Полуцилиндрический коллектор,

изготовленный из алюминиевой фольги высокой чистоты, устанавливался перед образцом. Пучок ионов проходил через отверстие в центре коллектора и попадал на образец. Радиус коллектора составлял 15 мм. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Толщина слоя распыленного вещества, осажденного на коллектор, анализировалось с помощью резерфордовского обратного рассеяния (POP).

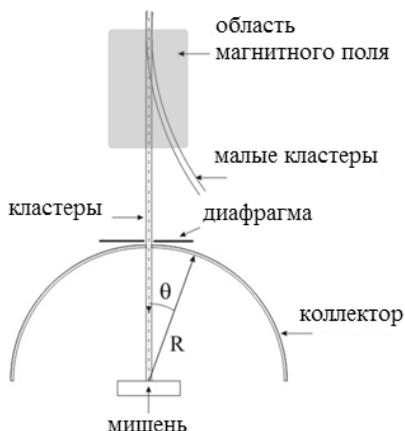


Рис. 1. Схема эксперимента.

Угловое распределение, полученное при распылении меди (рис. 2, а), хорошо согласуется с данными литературы. Оно является латеральным и имеет максимум, наблюдаемый под углом эмиссии 68° . В случае распыления молибдена характер углового распределения распыленного вещества существенно изменился. Значительная часть эмитированных атомов была направлена вдоль нормали от поверхности (рис. 2, б). С увеличением угла вылета от нормали наблюдалось немонотонное уменьшение коэффициента распыления.

Для описания полученных результатов хорошую аппроксимацию угловой зависимости коэффициента распыления дают формулы

$$Y(\theta) = Y_0 \cos^n(\theta - \theta_{\max}) \quad (1)$$

для латеральной составляющей распределения эмитированных частиц и

$$Y_d(\theta) = Y_{d0} \cos^m \theta \quad (2)$$

для направленной вдоль нормали составляющей. При этом показатели степени n и m , а также соотношение коэффициентов Y_0 и Y_{d0} определяются распыляемым материалом.

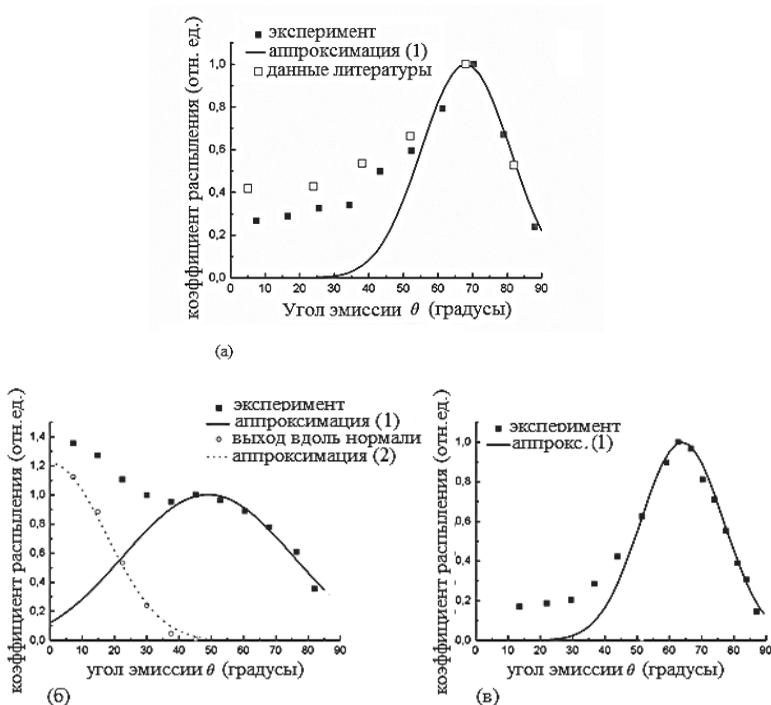


Рис. 2. Угловые распределения атомов меди (а), молибдена (б) и индия (в), распыленных при бомбардировке кластерными ионами аргона.

Поскольку индий (рис. 2, в), как и медь, продемонстрировал латеральный характер углового распределения, было предположено, что характер углового распределения определяется модулем упругости материала мишени. Согласно предложенной модели, на ранней стадии столкновения ближайшие к поверхности мишени атомы кластера замедляются, взаимодействуя с атомами мишени. В то же время, на них действуют атомы следующих слоев кластера. В результате, кластер оказывает на поверхность давление в направлении своего движения. На следующей стадии взаимодействия слабосвязанный кластер разрушается (атомизируется), переставая оказывать давление на мишень. При этом атомы мишени в области столкновения обладают значительной энергией, недостаточной, однако, чтобы покинуть тело. Начинается релаксация сжатия мишени. Возникающая сила направлена

от поверхности и пропорциональна модулю упругости кристалла. При распылении веществ, обладающих высоким значением модуля упругости, в величины этой силы достаточно для того, чтобы сообщить атомам мишени энергию, необходимую для их эмиссии.

При этом, поскольку передача импульса от кластерного иона к мишени определяется соотношением масс атомов кластера и атомов мишени, относительная величина латеральной составляющей и направленной вдоль нормали составляющей углового распределения зависят также и от атомных масс вещества кластера и мишени.

Эксперименты по распылению кадмия (малый модуль упругости, латеральное угловое распределение) и вольфрама (высокий модуль упругости, значительный выход вдоль нормали) подтвердили предположения модели. Некоторые свойства использованных в экспериментах металлов приведены в табл. 1.

| Вещество | Модуль упругости (10^{11} Н/м ²) | Атомная масса (а.е.м.) | Энергия связи (эВ) |
|----------|---|------------------------|--------------------|
| Cu | 1,37 | 64 | 3,49 |
| Mo | 2,725 | 96 | 6,82 |
| In | 0,411 | 115 | 2,6 |
| Cd | 1,16 | 112 | 1,16 |
| W | 3,23 | 184 | 8,66 |

Таблица. 4.1. Некоторые характеристики использованных в экспериментах материалов.

Таким образом, продемонстрировано, что характер угловых распределений распыленного вещества при облучении металлов кластерными ионами определяется упругими свойствами мишени. Предложен механизм распыления, объясняющий закономерности таких угловых распределений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки, проект № 14.578.21.0064.

1. I. Yamada. Appl. Surf. Sci. 310 (2014) 77.
2. Андреев А.А., Ермаков Ю.А., Патракеев А.С., Черныш В.С. Нанотехнологии: разработка, применение. 1 (2009) 23.
3. Toyoda N., Kitani H., Hagiwara N., Aoki T., Matsuo J., Yamada I. Mater Chem Phys. 54 (1998) 262.
4. Toyoda N., Kitani H., Hagiwara N., Matsuo J., Yamada I. 54 (1998) 106.
5. Andreev A.A., Chernysh V.S., Ermakov Yu.A., Ieshkin A.E. Vacuum. 91 (2013) 47.

SIMULATION OF SPUTTERING OF SURFACE METAL NANOCLUSTERS UNDER LOW ENERGY ION BOMBARDMENT

G. V. Kornich

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

Molecular Dynamics (MD) simulations have been performed for sputtering copper clusters on a (0001) graphite surface by Cu and Cu₂ particles with energies up to the 200 eV/atom. Distributions of backscattered and sputtered atoms have been studied. The enhancement of cluster sputtering at low energy Cu₂ dimer bombardment as compared to two Cu monomers at the same velocity reached up to 40% for large clusters.

In their work [1] Andersen and Bay demonstrated strong sputtering enhancement of heavy metal targets under bombardment by dimer projectiles as compared to monomers at the same energy per impact atom. Higher sputtering yields were observed than predicted by the linear cascade collision theory [2]. This was explained by nonlinearities in overlapping cascades induced by atoms of the impinging dimer. At lower energies no enhancements were observed. For the last decade there were a great number of publications about similar enhancement in sputtering for polyatomic impact particles in comparison with sputtering by independent impacts of the equal number of single atoms with the same velocity [3-5]. One of the promising applications of energetic multiatomic particles is the interaction of beams of such particles with nanoclusters located on solid surfaces. Initial results of sputtering of surface copper nanoclusters by low energy Cu and Cu₂ particles were observed in [6].

In this work a (0001) graphite substrate with Cu clusters on a top was modeled by two atomic layers consisting of 792 - 2940 carbon atoms/layer for Cu clusters consisted of 13-195 atoms. The Cu-Cu interaction is simulated using potential [7] attached to a repulsive Born-Mayer potential [8] at higher energies. The C-C interactions are described by the Tersoff potential [9] which is connected with the repulsive ZBL potential [10]. The Cu-C interactions are described by a LJ potential [11] connected to the ZBL potential. Simulated time of development of one collision cascade was 4 ps. Initial impact energies were 50 -200 eV/atom.

Simulations show that the probability to stay in the Cu cluster (it was simulated ~0.05-0.4 for different cases) is obviously higher for atoms of bombarding Cu₂ than for impinging Cu monomers in the cases of low energies and large clusters while the probabilities are

similar in other cases. Opposite situation takes place at bombardment of Cu_{13} cluster by 200 eV/atom Cu and Cu_2 particles. If a Cu_2 dimer approaches the cluster so that the Cu-Cu dimer dumbbell is aligned along the substrate normal this can initiate collective motion of atoms in a cluster similarly to the “clearing the way” effect [14]. As a consequence the penetration into the cluster is deeper and therefore the probability to stay in the cluster increases with the condition that the cluster is large enough. If a dimer impinges close to the lateral cluster border one of the two impact dimer atoms can interact preferentially with substrate atoms.

Using a MD code with the same Cu-Cu atomic potential sputtering for bombardment at normal incidence ($\theta = 0$) of a Cu(100) surface by Cu_2 and Cu projectiles with initial energies of 50-200 eV/atom was simulated. The results show practical no sputtering enhancement for Cu_2 bombardment ($Y_{\text{Cu}_2, \text{tot}} \approx 2 * Y_{\text{Cu}, \text{tot}}$) for the cases of 100 and 200 eV/atom. However tendency with increasing of impact energy (including 50 eV/atom) is that for Cu_2 bombardment the composition of the sputtered flux shows increase in sputtered Cu_2 dimers and a corresponding decrease in sputtered Cu monomers. The increased emission of sputtered dimers indicates a weak nonlinear effect which arises even at near threshold impact energies.

For comparison the estimation of the effective average sputtering yield for a continual semi-sphere were performed using the results of the linear cascade theory. The effective average sputtering yield for a semi-sphere taking into account a $1/\cos(\theta)$ angular dependence of the sputtering yield was found to be $Y_{\text{eff, semi-sphere}} \approx 2 * Y(\theta = 0)$, where $Y(\theta = 0)$ is the sputtering yield at the normal bombardment of a flat surface. Thus we would expect that the sputtering yield for clusters is about twice the MD yield we obtained for a flat surface. In reality MD simulated total sputtering yields of the surface clusters noticeably more than in two times larger as compared to the sputtering yields for the flat surface excluding only the energy of 200 eV/atom for small and middle size clusters (13-39 atoms). Obviously larger yields at the near by sputtering threshold energies of 50 and 100 eV/atom are explained by space-restricted environment of cascade development in clusters with limited energy sink through the cluster-substrate border interface as compared to sputtering of the flat surface with semi-infinite space energy sink. The yield of the flat surface increases with impact energy faster as compared to the yield of surface clusters due to limited number of cluster atoms which potentially could be sputtered as compared to infinite flat surface.

An enhancement of the sputtering, which occurs due to the inter-cascade collision nonlinearities, initiated by the Cu_2 dimer impacts, is identified, using comparison of dimer sputtering yield with twice the yield at Cu monomer bombardment ($2Y_{\text{Cu}}$). Twice the yield for

sputtered monomers $2Y_{\text{Cu, single}}$ under Cu monomer bombardment practically coincides with the monomer yield $Y_{\text{Cu}_2, \text{ single}}$ under dimer bombardment at the same energy per atom. Good coincidence of the $2Y_{\text{Cu, single}}$ and $Y_{\text{Cu}_2, \text{ single}}$ values confirms the validity of the linear sputtering. Results show that linear mechanisms create the majority of sputtered single atoms though the tendency of enhanced increase of the single-atom sputtering yield for impact Cu_2 dimers is observed for large clusters. The exclusivity of the Cu_{13} cluster with respect to the single-atom yield under Cu_2 impacts is connected with a surface cluster border effect.

The $Y_{\text{Cu}_2, \text{ tot}}$ total yield is larger than twice total yield ($2Y_{\text{Cu, tot}}$) for Cu impacts. The results show that the main reason for the enhancement of the yield under Cu_2 impacts is a strong increase of the sputtering of many-atomic cluster fragments (mainly Cu_2) for Cu_2 dimer bombardment. The difference of the sputtering values of many-atomic cluster fragments for Cu and Cu_2 impacts is the result of nonlinearities in overlapping collision sequences created by the impinging dimer atoms. The difference of impact energy loss directly in clusters for Cu_2 and Cu impacts is more for large clusters and high energy but it is could not be the main reason of increasing of many-atomic cluster fragments at Cu_2 bombardment because in the cases where this difference is minimal considerable contribution of many-atomic fragments to the total yield takes place. Focusing of bombarding energy in two impact centers (for Cu_2 projectiles) promotes to the sputtering of two- and more atomic fragments preferentially near the lateral border of surface clusters. Obviously, more such impact possibilities exist in large clusters.

1. H.H. Andersen, H.L. Bay, J. Appl. Phys. 45 (1974) 953.
2. P. Sigmund, Phys. Rev. B. 184 (1969) 383.
3. S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, et al., Phys. Rev. B 65 (2006) 144106.
4. Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7831.
5. A. Delcorte, B.J. Garrison, NIM B 255 (2007) 223.
6. G.V. Kornich, G. Betz, V.G. Kornich, V.I. Shulga, O.A. Yermolenko, NIMB 269 (2011) 1600.
7. H. Gades, H.M. Urbassek, Nucl. Instr. and Meth. B 69 (1992) 232.
8. W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions.- Berlin: Springer-Verlag, 1991. -280 p.
9. J. Tersoff, Phys. Rev. 39 (1989) 5566.
10. J.P. Biersack, J.F. Ziegler, NIM B 141 (1982) 93.
11. S. Dorfman, K.C. Mundim, D. Fuks, A. Berner, D.E. Ellis, J. Van Humbeeck, Mat. Sci. and Eng. C 15 (2001) 191.
12. J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods.- New York: Wiley-Interscience, 1992-386 p.
13. H.J. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F.V. Gunsteren, A. Di-Nola, J.P. Haak, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3684.
14. V.I. Shulga and P. Sigmund, NIM B 47 (1990) 236.

РАСПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК НИТРИДА НИОБИЯ ИОНАМИ АРГОНА SPUTTERING OF THIN FILMS OF NIOBIUM NITRIDE BY ARGON IONS

А.В. Лубенченко¹, А.А. Батраков¹, А.Б. Паволоцкий², С. Краузе², Д.А. Иванов¹,
О.И. Лубенченко¹, И.В. Шуркаева¹
A.V. Lubenchenko¹, A.A. Battrakov¹, A.B. Pavolotsky², Sascha Krause², D.A. Ivanov¹,
O.I. Lubenchenko¹, I.V. Shurkayeva¹

¹ *Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Красноказарменная ул.,
д.14, 111250, Москва, Россия, e-mail: LubenchenkoAV@mpei.ru;*

² *Chalmers University of Technology, Göteborg, 41296, Sweden*

Thin film sputtering of niobium nitride is analyzed. Time history of chemical structure of a niobium nitride film by sputtering with Ar⁺ is shown with the help of XPS.

Интерес к ниобию и его различным соединениям вызван уникальными сверхпроводящими свойствами этих соединений. Например, на основе плёнок нитрида ниобия созданы однофотонные детекторы с высоким временным разрешением. Один из методов исследования таких плёнок – это метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным ионным профилированием.

В данной работе исследовались плёнки нитрида ниобия на кремниевой подложке, полученные методом магнетронного напыления. Толщина напылённого слоя варьировалась от 5 до 10 нм. Сразу после выгрузки из вакуумной камеры мишени покрывались защитным слоем, который препятствовал окислению. Этот слой полностью снимался перед исследованием в ультразвуковой ванне с изопропанолом. Таким образом мишень контактировала с воздухом и окислялась всего несколько минут.

Структура тонких плёнок нитрида ниобия исследовалась в работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ). В аналитической камере достигался сверхвысокий безмасляный вакуум порядка 10⁻⁸ Па. Спектры снимались электростатическим полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225. Калибровка энергоанализатора выполнялась с использованием образцов из Cu, Ag и Au. Энергетическое разрешение спектрометра по линии Ag 3d5/2 составляло 0,78 эВ для монохроматического рентгеновского излучения Mg Kα. В аналитической камере установлена ионная пушка SPECS IQE 12/38, которая имеет систему дифференциальной откачки и систему напуска аргона марки 5.5. Послойное травление выполнялось с помощью пучка ионов Ar⁺ с развёрткой 4,0×4,0 мм и энергией 1 кэВ, падающих под углом 55° к нормали к поверхности образца, ток пучка составлял при этом 1 мкА. Длительность

одного цикла распыления составлял а 20 минут. После каждого цикла распыления снимались фотоэлектронные спектры. Плёнка была полностью распылена за 3 часа.

В таблице 1 приведены относительные концентрации рассчитанные с помощью стандартного анализа фотоэлектронных спектров, снятые при различных этапах ионного травления.

Таблица 1.

| элемент | с, % | | | | | |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | до распыления | после 1 цикла | после 2 цикла | после 3 цикла | после 4 цикла | после 5 цикла |
| C | 19 | 6 | 5 | 4 | 5 | 6 |
| N | 14 | 26 | 25 | 26 | 24 | 18 |
| Nb | 38 | 58 | 59 | 59 | 50 | 34 |
| O | 30 | 10 | 12 | 11 | 11 | 13 |
| Si | - | - | - | - | 9 | 29 |

Для химического анализа плёнки нитрида ниобия была выбрана линия Nb 3d. Эта линия имеет дуплетную структуру и может содержать около десяти пиков. Метод разложения сложных линий фотоэлектронного спектра описан в тезисах авторов «Модификация оксидных плёнок ниобия слаботочными ионными пучками» настоящей конференции.

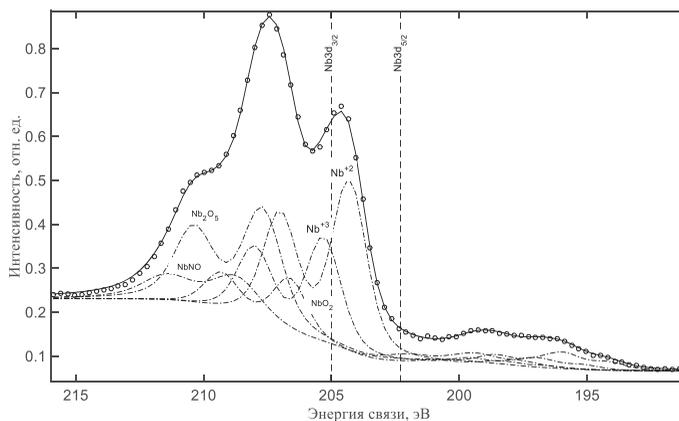


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры. Линия Nb 3d; мишень до распыления. Точками отмечены результаты эксперимента, сплошной чёрной линией – результат расчёта, пунктирными линиями – дуплеты различных соединений ниобия

На рис. 1 представлено разложению линии Nb 3d спектра, снятого от мишени до распыления, на дуплеты связанные с Nb₂O₅, NbO₂, NbNO, NbN_x. Обозначения Nb⁺¹, Nb⁺²,

Nb^{+3} показывают степень окисления ниобия и соответствует различным фазовым состояниям нитрида ниобия. Энергия связи этих пиков связана отношением $BE_i = 1.0012 \cdot i$. Параметры всех пиков оставались неизменными при интерпретации спектров, полученных после различных циклов распыления. На рис. 2 показаны точками экспериментальные данные и сплошной линией результаты расчётов.

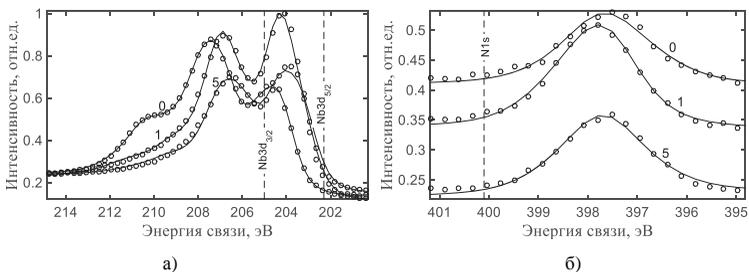


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры: а) линия Nb 3d, б) линия N 1s. Точками – эксперимент, сплошной чёрной линией результат расчёта. Цифрами обозначены циклы распыления

В таблице 2 показаны результаты обработки линии Nb 3d спектров, снятые после различных циклов распыления.

Таблица 2.

| | с, % | | | | | |
|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | до распыления | после 1 цикла | после 2 цикла | после 3 цикла | после 4 цикла | после 5 цикла |
| Nb^{+1} | 1 | 20 | 23 | 25 | 44 | 38 |
| Nb^{+2} | 32 | 53 | 51 | 51 | 34 | 41 |
| Nb^{+3} | 20 | 7 | 7 | 6 | 5 | 6 |
| NbNO | 11 | 8 | 7 | 7 | 5 | 3 |
| NbO_2 | 10 | 7 | 7 | 7 | 7 | 8 |
| Nb_2O_5 | 25 | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 |

Анализ результатов расчётов (см. табл. 2) позволяет утверждать, что

- сверху нитридной плёнки находился оксидный слой ниобия из Nb_2O_5 и NbO_2 ;
- небольшое количество NbNO распределено по всей толщине плёнки;
- наличие оксидов ниобия после каждого цикла распыления можно объяснить ионным перемешиванием;
- происходит преимущественное распыление азота, это приводит к тому что степень окисления уменьшается и изменяется фазовое состояние нитрида ниобия;
- можно выделить квазистационарную фазу, при котором химический состав плёнки нитрида ниобия не изменяется в течение 3 циклов распыления.

**СРЕДНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАСПАДА И ЭНЕРГИИ
ВОЗБУЖДЕНИЯ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ, РАСПЫЛЕННЫХ ИОНАМИ SF₅⁺
И ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

**AVERAGE DECAY RATE CONSTANTS AND EXCITATION ENERGIES OF
METAL CLUSTERS SPUTTERED BY SF₅⁺ AND INERT GAS IONS**

С.Е.Максимов¹, Н.Х.Джемилев¹, С.Ф.Коваленко¹, В.И.Тугушев^{1,2}, О.Ф.Тукфатуллин¹,
Ш.Т.Хожиев¹

S.E.Maksimov¹, N.Kh.Dzhemilev¹, S.F.Kovalenko¹, V.I.Tugushev^{1,2}, O.F.Tukfatullin¹,
Sh.T.Khojiev¹

¹*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии Наук Республики Узбекистан; 100125, ул. Дормон Йўли 33, Ташкент, Узбекистан maksimov_s@yahoo.com*

²*Объединённый институт высоких температур РАН, 125412, ул. Ижорская, д.13, стр.2, Москва, Россия*

The results of the comparative SIMS study of fragmentation processes of metal clusters sputtered by atomic Xe⁺ and molecular SF₅⁺ ions are presented. It is shown that the decay rate constants, and, hence, the excitation energies of the clusters of the same stoichiometry does not depend on the type of bombarding ions.

В последние годы исследования взаимодействия ионов с поверхностью направлены на выяснение закономерностей нелинейных эффектов распыления под действием молекулярных и кластерных ионов [1]. Однако до настоящего времени отсутствуют экспериментальные данные о процессах фрагментации метастабильных кластеров, распыленных полиатомными пучками. Нами проведено сравнительное изучение методом ВИМС мономолекулярных распадов ряда кластеров металлов Cu_n⁺, Ag_n⁺, Au_n⁺, Nb_n⁺ и Ta_n⁺, распыленных при бомбардировке атомарными ионами Хе⁺ и молекулярными ионами SF₅⁺, имеющих приблизительно одинаковые массы. Выбор объектов исследования связан с тем, что процессы эмиссии кластеров при распылении Nb, Ta и Ag ионами Хе⁺ и SF₅⁺ были изучены нами ранее [2].

Эксперименты были выполнены по методике [2] на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии [3]. Первичные ионы генерировались в ионном источнике с электронным ударом с аксиально-симметричным магнитным полем. Ионные токи составляли ~1,2 мкА для SF₅⁺ и ~0,7 мкА для Хе⁺ при плотности тока ≈3-5·10⁻³ А/см². Энергия первичных ионов составляла 10 кэВ, угол

бомбардировки – 45° . Все измерения производились при комнатной температуре поверхностей через 15-20 минут после начала распыления ионами SF_5^+ , что соответствовало установлению стационарных условий эмиссии всех видов вторичных ионов.

Исследование процессов фрагментации распыленных кластеров было выполнено по стандартной методике [3,4] в бесполовых зонах прибора. Вследствие распределения по энергиям возбуждения распыленные кластеры распадаются на всём пути от мишени до детектора [3-7]. Методика исследований фрагментации основана на том, что в приборе [3] имеются зоны, в которых возможна регистрация распадов вторичных ионов в различных временных диапазонах. В первой бесполовой зоне S_1 - пространстве между краем иммерсионного объектива и торцом магнитного анализатора – происходят распады кластеров во временном диапазоне 10^{-6} - 10^{-5} с после эмиссии. Во второй бесполовой зоне S_2 - пространстве между выходной границей поля масс-анализатора и входной границей поля энергоанализатора – происходит фрагментация кластеров во временном диапазоне 10^{-5} - 10^{-4} с.

Если реакцию распада представить в виде $M_n^+ \rightarrow m^{\pm} + m_0$, где M_n^+ - масса материнского иона и m^+ и m_0 - массы заряженного и нейтрального осколков соответственно, то кинетическая энергия образующегося в зоне S_2 заряженного осколка равна $E_{\text{т}} = (m^{\pm}/M^{\pm}) \cdot eU_0$, где U_0 - напряжение ускорения, приложенное к образцу. Осколочные ионы, образовавшиеся в первой бесполовой зоне S_1 , можно зарегистрировать путем дополнительной настройки масс-анализатора на пропускание ионов с кажущейся массой $M^* = (m^{\pm})^2/M^{\pm}$ [3,4].

Методика оценки средних константы скорости k мономолекулярной фрагментации распыленных кластеров [5-7] основана на сравнении количества распадов за времена пролета Δt_1 и Δt_2 бесполовых зон масс-спектрометра S_1 и S_2 в предположении, что количество метастабильных кластеров ΔN_1 и ΔN_2 , способных фрагментировать за эти времена, пропорционально исходному числу N_1 и N_2 ионов на входе в данные зоны.

Закон распада имеет вид

$$N = N_0 \exp(-k\Delta t), \quad (1)$$

где k – константа скорости распада, N – число метастабильных ионов, не испытавших распада по прошествии времени Δt , N_0 – исходное число метастабильных ионов. Определив из эксперимента ΔN_1 для первой бесполовой зоны и ΔN_2 для второй, по их

отношению находим среднюю константу скорости распада из уравнения:

$$\Delta N^+ / \Delta N^+_2 = \exp k(t_2 - t_1) [1 - \exp(-k\Delta t_1)] / [1 - \exp(-k\Delta t_2)], \quad (2)$$

где t_1 и t_2 - времена долета до соответствующих зон, определяемые из геометрии прибора.

Средние константы скорости распадов k и соответствующие средние времена жизни $\tau = 1/k$ для ряда наиболее интенсивных каналов распадов некоторых кластерных ионов металлов, рассчитанные по формулам (1) и (2), представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Константы скорости распада k и средние времена жизни τ кластеров металлов, распыленных ионами SF_5^+ и Xe^+ .

| | Ион | Распад | SF_5^+ | | Xe^+ | | $\Delta k, \%$ |
|----------|-------------|-----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|
| | | | $k, 10^3 \text{ с}^{-1}$ | $\tau, 10^{-6} \text{ с}$ | $k, 10^3 \text{ с}^{-1}$ | $\tau, 10^{-6} \text{ с}$ | |
| Ag_n^+ | Ag_5^+ | $Ag_3^+ + Ag_2$ | 78,1 | 12,8 | 86,6 | 11,6 | 10,85 |
| | Ag_7^+ | $Ag_5^+ + Ag_2$ | 70,5 | 14,2 | 61,0 | 16,4 | 13,52 |
| Au_n^+ | Au_5^+ | $Au_3^+ + Au_2$ | 67,8 | 14,8 | 59,8 | 16,7 | 11,69 |
| | Au_6^+ | $Au_5^+ + Au$ | 54,1 | 18,5 | 54,0 | 18,5 | 0,13 |
| | Au_7^+ | $Au_5^+ + Au_2$ | 60,1 | 16,67 | 55,0 | 18,2 | 8,46 |
| | Au_8^+ | $Au_7^+ + Au$ | 56,3 | 17,8 | 47,3 | 21,2 | 16,00 |
| Cu_n^+ | Cu_4^+ | $Cu_3^+ + Cu$ | 98,8 | 10,1 | 100,6 | 9,9 | 1,79 |
| | Cu_6^+ | $Cu_5^+ + Cu$ | 93,4 | 10,7 | 96,3 | 10,4 | 3,00 |
| Nb_n^+ | Nb_5^+ | $Nb_4^+ + Nb$ | 190,2 | 5,3 | 187,2 | 5,3 | 1,57 |
| | Nb_8^+ | $Nb_7^+ + Nb$ | 124,7 | 8,0 | 126,6 | 7,9 | 1,53 |
| | Nb_9^+ | $Nb_8^+ + Nb$ | 119,1 | 8,4 | 118,5 | 8,4 | 0,47 |
| | Nb_{10}^+ | $Nb_9^+ + Nb$ | 116,7 | 8,6 | 123,0 | 8,1 | 5,44 |
| Ta_n^+ | Ta_5^+ | $Ta_4^+ + Ta$ | 193,9 | 5,1 | 201,1 | 5,0 | 3,72% |
| | Ta_6^+ | $Ta_5^+ + Ta$ | 166,4 | 6,0 | 172,8 | 5,8 | 3,83% |
| | Ta_7^+ | $Ta_6^+ + Ta$ | 181,9 | 5,5 | 161,2 | 6,2 | 11,37% |

Как видно из полученных результатов, численные значения констант скорости распада и времён жизни кластеров различных металлов, распыленных молекулярными ионами SF_5^+ и атомарными ионами Xe^+ , совпадают в пределах точности экспериментальной методики. Это свидетельствует о том, что внутренние энергии колебательного возбуждения данных кластеров в нашем случае не зависят от числа атомов в первичном бомбардирующем ионе.

Численные оценки энергий возбуждения E_{excit} кластеров возможны в рамках

теории Райса-Рамспергера-Касселя (РПК) [8] с учётом найденных значений констант скорости распада:

$$E_{\text{excit}} = E_d(n) / [1 - (k_n/v_0)^{1/s-1}], \quad (3)$$

где $v_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ - частотный фактор, E_d - энергия диссоциации, n - число частиц в кластере, $s=3n-6$ - число гармонических осцилляторов в нём. Энергии диссоциации

Таблица 2. Средние энергии возбуждения распыленных кластеров Nb_n⁺ и Ta_n⁺

| Ион | Распад | E_d , эВ [4] | E_{excit} , эВ | $E_{\text{excit}}/\text{атом}$, эВ |
|-------------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Nb ₅ ⁺ | Nb ₄ ⁺ + Nb | 5,69 | 5,76 | 1,15 |
| Nb ₈ ⁺ | Nb ₇ ⁺ + Nb | 5,84 | 6,31 | 0,79 |
| Nb ₉ ⁺ | Nb ₈ ⁺ + Nb | 5,87 | 6,54 | 0,73 |
| Nb ₁₀ ⁺ | Nb ₉ ⁺ + Nb | 6,88 | 7,93 | 0,79 |
| Ta ₅ ⁺ | Ta ₄ ⁺ + Ta | 7,02 | 7,10 | 1,42 |
| Ta ₆ ⁺ | Ta ₅ ⁺ + Ta | 5,52 | 5,68 | 0,95 |
| Ta ₇ ⁺ | Ta ₆ ⁺ + Ta | 8,34 | 8,78 | 1,25 |

распыленных кластеров Nb_n⁺ и Ta_n⁺ были определены ранее в [4]. Результаты оценок средних энергий возбуждения ряда кластеров Nb_n⁺ и Ta_n⁺, фрагментирующих в указанных временных зонах, приведены в Таблице 2. В пределах точности эксперимента эти энергии не зависят от числа частиц в первичном ионе.

Таким образом, выполненные исследования позволяют сделать вывод об отсутствии влияния числа атомов в первичном бомбардирующем ионе на процессы фрагментации, и, следовательно, на энергии возбуждения распыленных кластерных частиц, по крайней мере, в изученном диапазоне энергий и при сравнительно малых массах бомбардирующих полиатомных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан (контракт №Ф2-ФА-Ф157).

1. A.Wucher, Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 52 (2006) 405.
2. Н.Х.Джемилев, С.Е.Максимов, С.Ф.Коваленко, В.И.Тугушев, XVI Меж. Конф. ВВП-2003, Т.1, 367.
3. A.D.Bekkerman, N.Kh.Dzhemilev, V.M.Rotstein, Surf. and Interf. Anal. 15 (1990) 587.
4. A.D.Bekkerman, N.Kh.Dzhemilev, S.V.Verkhoturov, I.V.Veryovkinand, A.Adriaens, Mikrochim.Acta, 15 (1998) 371.
- 5.Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, С.Е.Максимов, Ш.Т.Хожиев, Поверхность, № 7 (2006) 68.
6. С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, Л.Ф.Лифанова, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Поверхность, №5 (2008) 54.
7. С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев, Известия РАН. Серия физическая, 78(6) (2014) 710.
8. П.Робинсон, К.Холбрук, Мономолекулярные реакции, Москва: Мир, 1975, 326 с.

**РАЗМЕРЫ КЛАСТЕРОВ ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА С УЧЕТОМ ПРОЦЕССА ФРАГМЕНТАЦИИ**
**CLUSTER SIZES IN ION SPUTTERING OF A SOLIDS WITH FRAGMENTATION
PROCESSES**

В. И. Матвеев, С. Н. Капустин
V.I. Matveev, S. N. Kapustin

*Кафедра теоретической физики, ИЕНуТ САФУ, г. Архангельск, пр. Ломоносова 4,
mezon98@mail.ru;*

A theory of ion sputtering of solids in form of exited clusters and their following fragmentation is developed. This theory is based on simple physical suggestions and being in a not bad correspondence with the experiment. The results are presented in convenient in use formulas. The calculations of a complete yield of clusters of silver and indium serve as an example.

Известно, что полное количественное и детальное описание процессов ионного распыления возможно лишь численными методами молекулярной динамики. Однако, до проведения таких расчетов с целью предварительной оценки ситуации и описания физических механизмов формирования продуктов ионного распыления в виде кластеров следует применять [1] простые модельные расчеты. В данной статье развита теория распыления в виде возбужденных кластеров, которые релаксируют до стабильного состояния путем испускания одиночных атомов, основанная на простых физических предположениях и находящаяся в неплохом согласии с экспериментом. Получены простые выражения для полных выходов стабильных кластеров.

Наше рассмотрение использует физические идеи работ [2] и [3], поэтому, как в [1], будем считать, что за время меньшее, чем период колебания атома решетки, ион и быстрые атомы отдачи, претерпевают большое число столкновений, в результате которых атомы мишени получают некоторые импульсы \vec{q}_i , где i - номер атома. Сделаем естественное предположение относительно распределения значений \vec{q}_i , ($i = 1, 2, \dots, N$): считаем все \vec{q}_i независимыми, а все направления \vec{q}_i равновероятными. Далее, как и в [1], для простоты будем считать, что хотя все \vec{q}_i направлены совершенно хаотично, но по длине все одинаковы, т.е. $|\vec{q}_i| = \vec{q}$, для всех $i = 1, 2, \dots, N$. Выделим блок из N атомов. Центр масс блока получил импульс $p = \sum_{i=1}^N \vec{q}_i$, вероятности различных значений импульса центра масс блока p при $N \geq 1$ легко вычисляются и равны (см. формулу (3) статьи [1]):

$$dw_N(p) = \frac{d^3 p}{8\pi^{3/2}} \frac{1}{(Nq^2/6)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{4(Nq^2/6)}\right). \quad (1)$$

Это распределение не содержит зависимости от углов вылета кластера и поэтому после интегрирования по углам вылета кластера нетрудно получить (см. формулу (4) статьи [1]) распределение по энергиям вылетевших кластеров. Однако для дальнейшего, нам удобнее переписать (1) в виде распределения по внутренним энергиям. Действительно, каждый атом блока получил энергию $\varepsilon = q^2/(2m)$, так что весь блок получил энергию $N\varepsilon = Nq^2/(2m)$ и импульс $p = \sum_{i=1}^N \vec{q}_i$, так что разница $Nq^2/(2m) - p^2/(2Nm) = E_{int}$ это внутренняя энергия. Таким образом, распределение по внутренней энергии имеет вид

$$\frac{dw_N}{dE_{int}} = \Omega \frac{\sqrt{2(Nq^2/(2m) - E_{int})}}{8\pi^{3/2}(\varepsilon/3)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3(Nq^2/(2m) - E_{int})}{2\varepsilon}\right), \quad (2)$$

где Ω - телесный угол вылета кластера. Считаем, что центр масс блока из N атомов находится в потенциальной яме глубиной U_N , которую мы будем называть энергией связи кластера с мишенью. Блок из N атомов может вылететь, если его кинетической энергии движения как целого хватит на преодоление энергии связи U_N . Поэтому, внутренняя энергия находится в диапазоне $0 < E_{int} < Nq^2/(2m) - U_N$.

Согласно [1], энергия связи кластера U_N с мишенью пропорциональна площади поверхности S_N , по которой блок из N атомов соприкасается с остальным твердым телом, и равна :

$$U_N = \alpha S_N = \delta N^{\frac{2}{3}} h, \quad (3)$$

где безразмерный параметр h характеризует степень "изрытости" поверхности до вылета кластера, причем $0 < h < 1$, при $h = 0$ кластер до распыления лежит на поверхности мишени, при $h = 1$ кластер до распыления полностью погружен в мишень, δ не зависит от N и имеет смысл энергии связи на один атом в кластере полностью погруженном в мишень.

Теперь, чтобы определить вероятность получения внутренней энергии на каком-либо интервале значений, нужно проинтегрировать выражение (2) на этом интервале. Для простоты будем считать, что энергия испарения одного атома равна δ - энергии сублимации для распыляемого вещества. Интегрируя выражение (2) от 0 до δ , мы

получим вероятность того, что у кластера не хватит энергии для развала и он окажется стабильным. Далее будем считать, что возбужденный кластер всегда релаксирует до стабильного состояния путем испускания только одноатомных фрагментов. Тогда, интегрируя от δ до 2δ , получим вероятность испарения одного атома, от 2δ до 3δ - двух атомов. Подставляя в выражение (2) в качестве пределов интегрирования пороговые значения энергии, необходимым для испарения n штук атомов из кластера, получим вероятность того, что N -атомный кластер, испарит n мономеров:

$$W_N^n = \int_{n\delta}^{(n+1)\delta} \frac{dW_N}{dE_{int}} dE_{int}. \quad (4)$$

В результате образуется стабильный кластер с числом атомов $N - n$. Отметим, что при интегрировании по dE_{int} необходимо исключать случаи отрицательных значений подкоренного выражения в правой части (2). Таким образом вероятность образования стабильного кластера из N атомов равна сумме вероятностей получить изначально стабильный N атомный кластер и вероятностей получить N атомные остатки от испарения более тяжелых кластеров:

$$W_N = W_N^0 + W_{N+1}^1 + W_{N+2}^2 + \dots + W_{N+n}^n + \dots + W_{N_0}^{N_0 - N}, \quad (5)$$

где N_0 - некоторый максимальный размер возбужденной зоны. Дополним выражение (5). Каждое слагаемое домножим на множитель $N_0/(N+n)$, показывающий возможное количество кластеров размера $N+n$, помещающихся в N_0 -атомной зоне.

$$\tilde{W}_N = \sum_{n=0}^{N_0 - N} \frac{N_0}{(N+n)} W_{N+n}^n \quad (6)$$

На эксперименте обычно измеряют относительные значения выхода кластеров Y_N , по определению $Y_N = \tilde{W}_N / \tilde{W}_{N=5}$ (можно выбрать любое $N \geq 5$, но нам удобнее $N = 5$), аналогично нормируются экспериментальные данные. При проведении расчетов энергию сублимации выбирали в соответствии с [4], так что единственными варьируемыми параметрами в (6) являются импульс q и содержащийся в выражении (3) множитель h . Их значение указываются в подписи к рисунку. Значение же $N_0 = 500$ - максимального размера возбужденной зоны (точнее, числа атомов в ней) было выбрано так, чтобы результаты расчета в рассматриваемых на рисунках диапазонах не изменялись при удвоении значения N_0 . Для проверки использовались результаты эксперимента по распылению серебра и индия. Результаты представлены на рисунке 1.

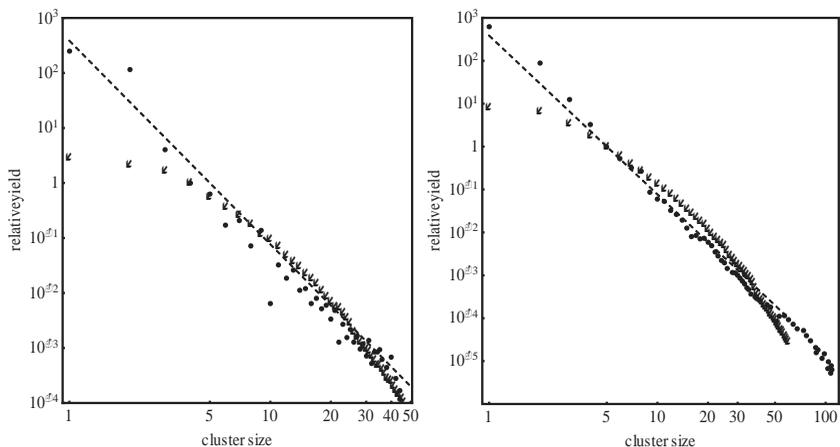


Рис 1. Сравнение относительного выхода металлических кластеров (все зарядовые состояния) в модернизированной модели (белые отметки) с данными эксперимента (нейтральные кластеры, черным отметки), пунктир - степенной закон А. Wucher'a. слева - бомбардировка $\text{Xe} \rightarrow \text{Ag}$ [6], 15 keV, $q=120$, $h=0.12$; справа - бомбардировка $\text{Xe} \rightarrow \text{In}$ [7], 15 keV, $q=186$, $h=0.885$.

Применимость модели была расширена при помощи введения поправок на фрагментацию перевозбужденных кластеров, размер возбужденной зоны, и теперь колеблется в пределах $4 < N < 45$. Модель в этом диапазоне n оказывает хорошую сходимость с экспериментом и степенным законом А. Wucher'a. За пределами этого диапазона, по нашим представлениям, действуют другие механизмы распыления. Как оказалось, в ходе дальнейших проверок наш подход применим не только для металлов, но и для полупроводников, углерода, и даже некоторых сложных веществ, например, кварца, если при их распылении происходит выбивание цельной молекулы, с соответствующей энергией сублимации.

Работа выполнена в рамках КГЗ Министерства образования и науки РФ (№ 3.1726.2014/К).

1. Матвеев В.И., Кочкин С.А. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137, 820.
2. Матвеев В.И., Бельх С.Ф., Вережкин И.В. // ЖТФ. 1999. Т. 69, 64.
3. Belykh S.F., Matveev V.I., Veryovkin I.V. et al. Nucl. Instrum. Meth. B 155, 409 (1999).
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Наука, Москва (1978), 792с.
5. A. Wucher, M. Wahl, H. Oechsner, The mass distribution of sputtered metal clusters I. Experiment NIMB, B 83 (1993) C. 73-80
6. Wucher A., C. Staudt, Detection of Large neutral Clusters in Sputtering, The American Institute of Physics, 1998
7. Wucher A., C. Staudt, Generation of large indium clusters by sputtering, Physical review B 66, 075419 (2002) с. 66-78

АНИЗОТРОПИЯ РАСПЫЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА САПФИРА ANISOTROPY OF SAPPHIRE SINGLE CRYSTAL SPUTTERING

К.Ф.Миннебаев, К.А.Толпин, В.Е.Юрасова
K.F.Minnebaev, K.A.Tolpin, V.E.Yurasova

*Московский государственный университет, 119991 Москва, Россия
Moscow State University, 119991, Moscow, Russia. E-mail: ktolpin@mail.ru*

A spatial distribution of particles emitted from the face (0001) of a sapphire single crystal with a trigonal lattice (α -Al₂O₃) has been studied for the first time. We have obtained anisotropic patterns of the predominant exit of sputtered particles (the patterns of spots) in some crystallographic directions. The sputtered particles have been observed to exit mainly along the sides of an irregular hexagon with the spots at its vertices. The densest spots are located on a continuous strip under the polar angles $\theta \sim 60$ and 45° (to the normal to the surface) and the pale spots of the deposit are observed at the angles of 0, 27, 75 and 90° . The spots under all these angles appear as a result of either focused collisions (direct and assisted focusing) or channeling. The analysis of a composition of sputtered substance showed that the picture of spots consists of Al₂O₃ with a certain additional amount of Al in the densest spots.

ВВЕДЕНИЕ

Ионное распыление вещества представляет собой сложный процесс и сопровождается многими дополнительными явлениями, затрудняющими его изучение. Несмотря на то, что к настоящему времени накоплен обширный материал по исследованию распыления [1], еще нет полной ясности в понимании его механизма. Особую роль для изучения процесса распыления сыграли эксперименты с монокристаллами, начатые впервые Г.Венером, который обнаружил анизотропное пространственное распределение распыленных частиц из монокристалла меди при энергиях E_0 облучающих ионов до 300 эВ [2]. При более высоких E_0 Венер уже не наблюдал анизотропии распыления и предположил, что в этом случае действует принятый тогда механизм испарения атомов из расплавленных ионной бомбардировкой участков поверхности. Это предположение не подтвердилось, поскольку в работе [3] было обнаружено преимущественное распыление монокристаллов в плотноупакованных направлениях при бомбардировке ионами с энергией до 5 кэВ. В дальнейшем этот эффект был получен при $E_0 = 50$ кэВ [4] и сотни кэВ [5]. Анизотропия распыления монокристаллов была объяснена эффективной передачей импульса от падающих ионов атомам мишени путем фокусированных соударений (прямая и дополнительная фокусировка), а также эмиссией частиц по открытым каналам кристаллической решетки. Максимумы распыления (картины пятен) наблюдались также для кристаллов с объемно центрированной (ОЦК) [6] и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) [7,8] решеткой, а также для бинарных соединений [6].

Представляло интерес исследовать анизотропию пространственного распределения распыленных частиц для кристалла более сложной структуры, например, тригональной. В настоящей работе такое исследование было проведено для грани (0001) монокристалла сапфира (α -Al₂O₃), имеющего широкое практическое применение.

Кристаллическую структуру сапфира тригональной модификации (параметры кристаллической решетки: $a = 4.76 \text{ \AA}$, $c = 12.99 \text{ \AA}$) можно представить как наложение двух ГПУ решеток: идеальной – для О и несколько деформированной с пустотами – для Al [9], как показано на рис. 1.

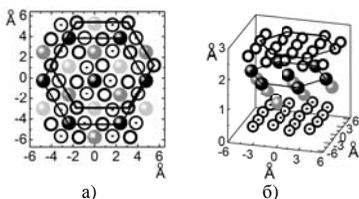


Рис. 1. Кристаллическая структура сапфира тригональной α - модификации. а) Грань (0001). б) Объемное представление. (○), (⊙) – атомы O, слои 1 и 4; (●), (⊖), (⊕) – атомы Al, слои 2, 3 и 5.

Учитывая указанную особенность строения сапфира, в настоящей работе подробно исследовалась картина пятен распыления кристалла с ГПУ решеткой, а именно цинка ($a = 2.66\text{\AA}$, $c = 4.95\text{\AA}$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проводился на высоковакуумной установке с источником ионов Арденне. Пучок ионов Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ фокусировался одиночной электростатической линзой, проходил сквозь отверстие в кварцевом экране и попадал на образец. Перед образцом помещался стеклянный плоский или цилиндрический коллектор, на который осаждались частицы распыленного вещества.

Анализ химического состава картин распыления проводился методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приборе Hitachi S-3400N Variable Pressure SEM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Картина пятен распыления грани (0001) цинка

Картина осадка на плоском стеклянном коллекторе, образованная в результате распыления базисной плоскости монокристалла цинка представлена на рис. 2а. Четко видна система пятен в вершинах нескольких концентрических шестиугольников, отражающая симметрию грани (0001) Zn. Наиболее интенсивные пятна расположены при полярных углах выхода $\theta = 32^\circ$ и 51° в плоскостях $\{11\bar{2}0\}$ и соответствуют направлениям выхода $\langle 2\bar{2}03 \rangle$ и $\langle 4\bar{4}03 \rangle$, показанным на рис.2б. Они появляются благодаря парным соударениям вблизи поверхности по механизму прямого выбивания. Кроме того, видна часть пятна при $\theta = 0^\circ$ (направление выхода [0001]), возникающего за счет дополнительной фокусировки, а также максимум распыления при $\theta = 27^\circ$ (направления выхода $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ в плоскостях $\{10\bar{1}0\}$). Все наблюдаемые пятна осадка лежат на шестиугольных полосах, появляющихся вследствие движения распыляемых частиц по открытым каналам кристаллической решетки.

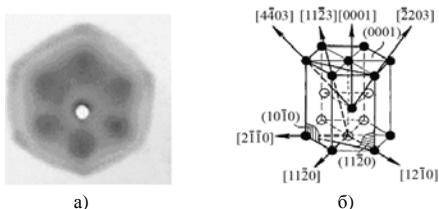


Рис. 2. а) Картина пятен распыления грани (0001) цинка. Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $j = 0.5$ mA/cm^2 , $t = 1$ час. б) Схема ГПУ решетки цинка и направлений преимущественного распыления.

Направления преимущественного распыления грани (0001) сапфира

Пространственные распределения частиц, распыленных с базисной плоскости монокристалла α - Al_2O_3 тригональной системы, показано на рис. 3а. Выход распыленных частиц происходит в основном по сторонам неравностороннего шестиугольника с пятнами на его вершинах. Наиболее плотные пятна расположены на сплошной полосе при $\theta \sim 60^\circ$; они соответствуют направлению $\langle 440\bar{3} \rangle$ для кристаллов с ГПУ решеткой. Менее интенсивные пятна находятся в центральной треугольной области при $\theta \sim 0, 27$ и 45° . Пятно при $\theta \sim 45^\circ$ соответствует направлению $\langle 2\bar{2}03 \rangle$ для кристаллов с ГПУ решеткой.

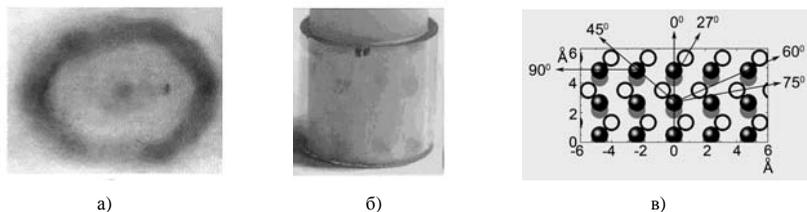


Рис. 3. Картина пятен распыления грани (0001) сапфира: а) на плоском коллекторе, Ag^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $j = 0.5$ mA/cm^2 , $t = 9$ час.; б) на цилиндрическом коллекторе, Ag^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $j = 0.35$ mA/cm^2 , $t = 8$ час. в) Элемент грани $(11\bar{2}0)$ тригональной решетки сапфира и преимущественные направления распыления. Положения атомов: О в первом слое (○) и атомов Al во втором (●) и в третьем (⊙) слое.

Для того, чтобы увидеть преимущественное распыление частиц при больших углах выхода, был использован цилиндрический стеклянный коллектор, окружающий образец. Полученная картина пятен представлена на рис. 3б вместе со схемой преимущественных направлений распыления кристалла (рис. 3в). На рис. 3б виден ряд пятен, расположенных через 30 или 60° друг от друга по азимутальному углу при полярных углах выхода $\theta \sim 90, 75, 60$ и 45° . Пятна при $\theta \sim 90^\circ$ образуются благодаря распылению частиц в плотноупакованных направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ по механизму дополнительной фокусировки. Распыление частиц под углом $\theta \sim 75^\circ$ происходит вследствие преимущественной эмиссии атомов Al по открытым каналам кристаллической решетки, ограниченными цепочками атомов О в плотноупакованных направлениях $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. При углах $\theta \sim 45^\circ$ и 60° лежат пятна, которые были и на плоском коллекторе. Пятна при $\theta \sim 60, 45$ и 27° характеризуется благоприятными условиями передачи импульса облучающими ионами атомам мишени, несмотря на неравномерное расположение атомов Al и О вдоль них.

Состав картин пятен при распылении грани (0001) сапфира

Результат химического анализа состава картин пятен и полупрозрачный напыленный осадок (как сам сапфир) дает основание предположить, что в процессе распыления эмитируют не только атомарные частицы Al и О, но и молекулярные комплексы, что характерно для кристаллов с ионно-ковалентной связью [10]. При этом, в плотных пятнах присутствует избыточное количество Al, что, по-видимому, связано с распылением частиц Al, как из сапфира, так и из островков Al на его поверхности [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• Впервые наблюдалось угловое распределение частиц, распыленных с грани (0001) сапфира (α - Al_2O_3). Картина распыления на плоском коллекторе состояла из неправильного шестиугольника с пятнами на его вершинах при углах выхода $\theta \sim 60^\circ$, и центральной треугольной области с пятнами при $\theta \sim 0, 27$ и 45° . На цилиндрическом коллекторе пятна распыления видны при $\theta \sim 90$ и 75° .

• Показано, что большинство направлений преимущественного распыления сапфира (при $\theta \sim 60, 45, 27^\circ$) характеризуется благоприятными условиями передачи импульса облучающими ионами атомам мишени, несмотря на неравномерное расположение атомов Al и O вдоль них. Пятна при $\theta \sim 90^\circ$ образуются благодаря эмиссии частиц в плотноупакованных направлениях $\langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$, при $\theta \sim 75^\circ$ – вследствие выхода атомов Al по каналам, ограниченными щелью атомами O в направлениях $\langle 1\bar{1}\bar{2}3 \rangle$, а при $\theta \sim 0^\circ$ – за счет дополнительной фокусировки в направлении [0001].

• Картины пятен распыления сапфира сравнивались с пространственным распределением частиц, распыленных с базисной грани монокристалла цинка, близкой по своему строению к такой же грани сапфира. Для Zn наблюдалась картина осадка, состоящая из трех шестиугольных сплошных полос с пятнами в направлениях $\langle 1\bar{1}\bar{2}3 \rangle$, $\langle 2\bar{2}03 \rangle$, $\langle 4\bar{4}03 \rangle$, и центрального пятна в направлении [0001].

• Методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии изучен состав пятен, образующихся при распылении грани (0001) Al_2O_3 . Сделано заключение о том, что в процессе распыления эмитируют не только атомарные частицы Al и O, но и молекулярные комплексы, что характерно для кристаллов с ионно-ковалентной связью.

• Полученные закономерности представляют интерес не только для понимания механизма распыления соединения Al_2O_3 , но и для развития методов анализа поверхности ионными пучками, а также для технологии изготовления тонких пленок.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 15-02-07819 А) за финансовую поддержку работы, а К.Д.Форда за помощь при анализе химического состава пятен распыления сапфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sputtering by particle bombardment IV. Edited by Rainer Behrisch and Wolfgang Eckstein. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
2. G.K.Weher, J. Appl. Phys. 26 (1955) 1056; Phys. Rev. 102 (1956) 690.
3. В.Е.Юрасова, Тезисы докл. 8-го Всес. Совещ. по Катодной Электронике, Ленинград (1957), с.15; ЖТФ 28 (1958) 1966.
4. В.Е.Юрасова, Н.В.Плешивцев, И.В.Орфанов, ЖЭТФ 37 (1959) 966.
5. M.W.Thompson, Philos. Mag. 4 (1959) 139.
6. В.Е.Юрасова, И.Г.Сиротенко, ЖЭТФ 41 (1961) 1350.
7. В.Perovic, Bull. Ins. Nucl. Sci."Boris Kidrich" 11 (1961) 37.
8. В.Е.Юрасова, Э.А.Муринсон, Изв. АН СССР, сер. физ. 26 (1962) 1445.
9. J. Toofan, P.R.Watson, Surface Science 401 (1978) 162.
10. Н.П.Катрич, А.Т.Будников, Вопросы атомной науки и техники, №4 (2007) 161.
11. V.V.Khvostov, I.K.Khrustachev, K.F.Minnebaev, E.Yu.Zykova, V.E.Yurasova, VACUUM: Plasma, Surface and Materials Science, Rapid Communication, 100 (2014) 84.

**ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ
ПОЛИАТОМНЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ (СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД)**

**POSSIBLE MECHANISMS OF SPUTTERING UNDER BOMBARDMENT BY
POLYATOMIC ION BEAMS (SYNERGETIC APPROACH)**

Б.Л.Оксенгендлер, С.Е.Максимов, Н.Ю.Тураев

B.L.Oksengendler, S.E.Maksimov, N.Yu.Turaev

*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии Наук Республики
Узбекистан; 100125, ул. Дормон Йули 33, Ташкент, Узбекистан oksengendlerbl@yandex.ru*

The phenomenon of sputtering of solids under the bombardment by polyatomic ions is considered in the framework of synergetics. The total sputtering process is divided into three stages using the idea of three successive regimes: the realization of the dynamic system, the emergence of the statistical system and the achievement of the fully statistical system. On this basis, allocated the appearance of the basic mechanisms is allocate: elastic process, mass transport under the influence of shock waves and thermal spike.

Распыление твёрдых тел при ионной бомбардировке [1], являясь одним из типов эффектов радиационной физики (см. [2]), демонстрирует характерное богатство явлений и, одновременно с этим, определённую фрагментарность теоретического анализа, строящегося по типу моделей. Лишь в последнее время предпринимаются попытки описания радиационных явлений [3,4] в рамках унифицированного подхода на основе методологии относительно новой науки, называемой синергетикой [5]. Применительно к распылению под действием молекулярных ионов подобный унифицированный подход особенно актуален, поскольку в этом эффекте одновременно проявляются различные механизмы: упругое смещение, электронное возбуждение, тепловой пик и ударные волны (см. [6]).

Рассмотрим бомбардировку поверхности твёрдого тела молекулярным ионом A_n , где n – число атомов в облучающей частице. При влёте A_n в приповерхностную область ион резко («мгновенно») останавливается; такую остановку можно рассматривать как «мгновенную» передачу импульса q_i каждому из атомов в ионе, которые мы будем моделировать набором эйнштейновских осцилляторов. Согласно представлениям об эффекте встряски [7], для вероятности срыва j атомов из n определяется как:

$$W(n, j) = \left\{ \int \psi_{ex} \left[\exp \left(i \frac{M_{at} \vec{v}_p \vec{r}}{\hbar} \right) \right] \psi_0 d^3 r \right\}^j \quad (1)$$

Здесь $M_{at} \vec{v}_p$ - импульс одного атома в ионе A_n , ψ_0 и ψ_{ex} - волновые функции в основном и возбуждённом состояниях атома, принадлежавшего иону A_n . Каждый из оторвавшихся j атомов является родоначальником каскада, оставшаяся часть $n-j$ атомов A_n тормозится коллективно и является причиной ударных волн и термопика. Однако n атомов каскада в результате процесса стохастизации могут приводить к коллективным эффектам. Действительно, рассмотрим последовательность соударений одного из j атомов (Рис.1).

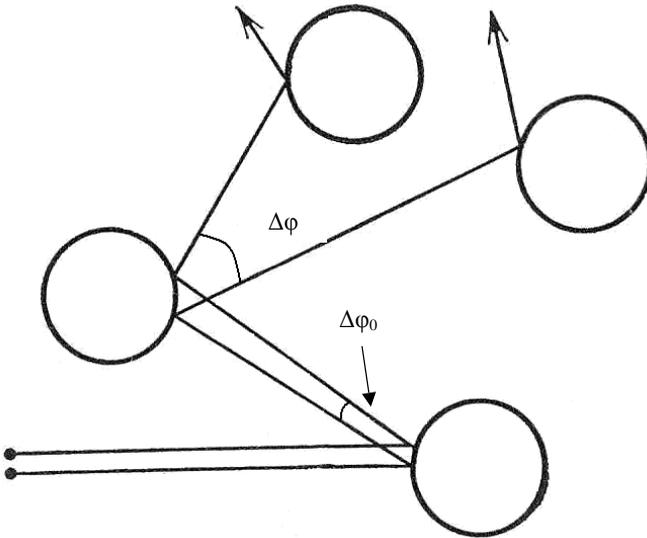


Рис.1. Локальная неустойчивость системы при рассеянии на сферических атомах.

Весь процесс последовательных соударений может быть либо устойчивым, либо неустойчивым в зависимости от того, убывают либо нарастают отклонения угла рассеяния $\Delta\phi$ для двух близких траекторий, отличающихся друг от друга на $\Delta\phi_0$ при первом рассеянии. После γ -го рассеяния имеем [3]:

$$\Delta\varphi_n = \Delta\varphi_0 \left(\frac{\rho}{R} \right)^\gamma = \Delta\varphi_0 K^\gamma \quad (2)$$

Здесь ρ – длина пробега между атомами рассеяния, R – удвоенный радиус «рассеивающего шара». Функция расщепления корреляций имеет вид

$$K^{-\gamma} = \exp(-\gamma \ln K) \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cor}}\right) \quad (3)$$

Здесь корреляционное время $\tau_{cor} = \frac{t}{\left[\sigma N v \ln\left(\frac{\rho}{R}\right) \right]}$, σ – сечение рассеяния на угол φ ,

N – плотность рассеивающих центров. Отметим, что N – плотность атомов в плотном каскаде. Для предельного случая распыления полностью распавшимся молекулярным ионом ($j=n$) имеем $\tau_{cor} \sim \frac{1}{\sqrt{E_n n}}$, т. е. время наступления хаотизации антибатно как кинетической энергии иона A_n , так и числу атомов в ионе A_n . Очевидно, что число атомов, успевших вылететь с поверхности по механизму упругого рассеяния $Y_{el} \sim \tau_{cor}$.

Атомы, распыленные по механизму упругого рассеяния, уносят энергию $E_{kin}(j)$, пропорциональную $j\tau_{cor}$. Остальная часть энергии $\Delta E = E_{A(n)} - E_{kin}(j)$ будет растрчена на коллективные процессы. Для оценки их роли используем представления о статистическом и полностью статистическом режимах распыления, введенных в нашей недавней работе [4]. Исходя из представлений о статистическом ансамбле, наступающем по истечении времени τ_{cor} , который может быть описан в рамках подхода Ферми и отличающемся от более позднего режима термопика (описываемого с помощью эффективной температуры), для числа распыленных атомов можно записать:

$$Y_{sta} = n_{nonel}^{st} \leq \frac{1}{3} + \frac{\Delta E}{E_d} \ln \frac{(2\pi M_{at} \Delta E)^{1/2} \Omega}{2\pi\hbar} \quad (4)$$

Здесь E_d – энергия смещения атома мишени, Ω – область твёрдого тела, где выделяется энергия затормозившегося в приповерхностной области иона A_n . Из (4) видно, что Y_{sta} уже нелинейно зависит от $\Delta E = E_{A(n)}$.

Далее, после прошествии времени порядка периода Пуанкаре [8] происходит полная стохастизация смещённых атомов и устанавливается полностью статистический ансамбль, в результате чего возможно описание в рамках термопика:

$$Y_{spike} \sim \exp\left[-\frac{const}{\Delta E}\right] \quad (5)$$

Здесь $\bar{\Delta E}$ - остаток энергии $E_{A(n)}$ за минусом энергии, уносимой в первой и второй стадиях распыления, рассмотренных выше. Отметим, что разделение на статистические и полностью статистические режимы уже апробировано в области ядерной физики [9]. Мы полагаем, что в экспериментах по распылению полиатомными ионами различные распыленные фракции действительно наблюдаются [6,10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан (контракты №Ф2-ФА-Ф157 и №Ф3-ФА-Ф158).

1. Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой Под ред Р.Бериша. М.: Мир: Т.1. 1984. 336с.
2. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные явления в твёрдых телах. М.:“ИЛ”. 1960, 244 с.
3. С.Е.Максимов, Б.Л.Оксенгендлер, Н.Ю.Тураев, Поверхность №4 (2013) 42.
4. Б.Л.Оксенгендлер, С.Е.Максимов, Н.Н.Тураева, Н.Ю.Тураев. Поверхность, №6 (2013) 60.
5. Г.Хакем, Синергетика, М.:“Мир”. 1980.
6. I.Yamada; J.Matsuo; N.Toyoda; T.Aoki; E.Jones; Z.Insepov, Mater. Sci. Eng., A253 (1998) 249.
7. А.Б.Мигдал, Качественные методы в квантовой теории, М.:“Наука”. 1975, 336 с.
8. Д.С.Чернавский, Синергетика и информация, М.:“УРСС ”, 2004, 288 с.
9. Н.М.Пухов, Д.С.Чернавский, Теор.мат.физ. 12(1-2) (2010) 36.
10. V.Czerwinski, A.Delcorte, J. Phys. Chem. C117 (2013) 3595.

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПЕРЕФОКУСИРОВАННЫХ
АТОМОВ, ЭМИТИРОВАННЫХ С ГРАНИ (001) Ni, ПО УГЛАМ И ЭНЕРГИИ
THE PECULIARITIES OF DISTRIBUTIONS OF OVERFOCUSED ATOMS EJECT-
ED FROM (001) Ni WITH ENERGY AND ANGULAR RESOLUTION**

В.Н. Самойлов, А.И. Мусин
V.N. Samoilov, A.I. Musin

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
samoilov@polly.phys.msu.ru*

The features of the azimuthal-angle overfocusing of atoms sputtered from the surface of the Ni (001) face are studied by molecular dynamics computer simulation. The signal of overfocused atoms is found to be multi-valued with respect to the initial azimuthal angle φ_0 due to different mechanisms of scattering. The overfocused atoms form separate maxima and can be detected in experiments with angle and energy resolution separately from the focused and the “own” atoms.

Для несимметричных относительно направления $\langle 100 \rangle$ интервалов азимутального угла φ формирование сигнала расплывенных атомов при эмиссии атомов с поверхности происходит за счет “собственных” атомов, начальный угол вылета которых φ_0 принадлежит интервалу углов φ , и фокусировки “несобственных” атомов: фокусированных атомов, рассеянных на ближайшем атоме линзы из двух ближайших к эмитируемому атому атомов поверхности, и перефокусированных атомов, рассеянных на дальнем атоме линзы. Эффект перефокусировки был обнаружен в [1, 2] и исследован в ряде работ, например, в [3]. В настоящей работе исследованы особенности фокусировки атомов, расплывенных с поверхности граней (001) Ni, по азимутальному углу φ с разрешением по полярному углу и энергии. Ставилась задача изучить вклад перефокусированных атомов в формирование распределений расплывенных атомов по углам и энергии. Также и зучался вопрос о выделении перефокусированных атомов в общем сигнале эмитированных атомов.

В расчетах атом выбивался из узла на поверхности с энергией E_0 под углами ϑ_0 (отсчитывался от нормали к поверхности) и φ_0 ($\varphi_0 = 90^\circ$ соответствовал направлению на линзу из двух ближайших атомов поверхности). Начальная энергия E_0 изменялась от 0.5 эВ до 100 эВ. Шаг по E_0 составлял 0.01 эВ. Шаг по φ_0 был равен 0.5° , шаг по $1 - \cos\vartheta_0$ составлял 1/450. Моделировался вылет атомов, распределенных по начальным

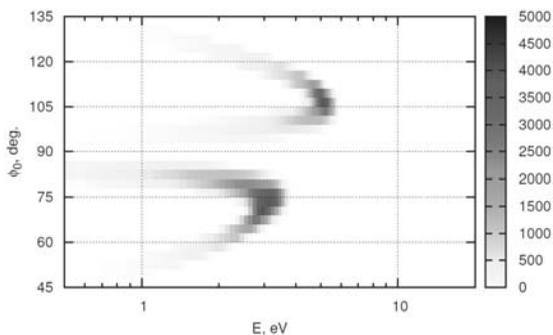


Рис. 1. Распределение по начальному азимутальному углу ϕ_0 и энергии E расплывших атомов для полярных углов вылета θ [56.3°, 57.8°] и азимутальных углов φ [82.5°, 85.5°]. В нижней части рисунка – фокусированные атомы, в верхней части – перефокусированные. В отличие от модели 5 атомов отсутствуют перефокусированные атомы с большими энергиями.

углам и энергии как $\cos\theta_0/E_0^2$. Была использована модель молекулярной динамики. Учитывалось одновременное взаимодействие эмитируемого атома с 20 ближайшими атомами поверхности. Также было проведено сравнение со случаем взаимодействия эмитируемого атома с 4 ближайшими атомами поверхности.

В дифференциальных распределениях расплывших атомов по углам и энергии была обнаружена многозначность сигналов фокусированных и перефокусированных атомов, по углу вылета ϕ_0 . На рис. 1 представлено распределение по начальному азимутальному углу ϕ_0 и энергии E расплывших атомов, эмитированных с поверхности грани (001) Ni, для полярных углов вылета θ [56.3°, 57.8°] и азимутальных углов φ [82.5°, 85.5°]. Оказалось, что перефокусированные атомы очень чувствительны к выбору модели, чего нельзя сказать о фокусированных атомах. В модели 21 атома высокоэнергетическая часть распределения перефокусированных атомов, наблюдаемая в модели 5 атомов, загибается в сторону низких значений энергии E и углов ϕ_0 , более близких к направлению на центр линзы. Таким образом, появляется многозначность в распределении перефокусированных атомов по углу ϕ_0 и возникает область нулевого сигнала, размер которой увеличивается при уменьшении энергии E . В детекторе с узкой угловой апертурой при энергии $E \leq 6$ эВ наблюдаются перефокусированные атомы, эмитированные под разными углами ϕ_0 . Показано, что эта многозначность связана с двумя различными механизмами рассеяния перефокусированных атомов для различных углов ϕ_0 . Для перефокусировки атомов верхней ветви существенным является рассеяние на ближайшем атоме линзы, а для перефокусировки атомов нижней ветви –

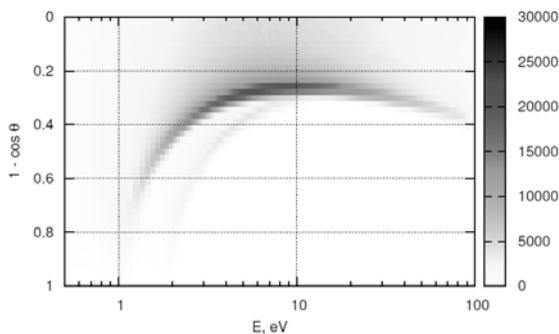


Рис. 2. Распределение распыленных атомов при эмиссии с грани (001) Ni одновременно по $1 - \cos \theta$ и энергии E для интервала азимутальных углов φ [76.5°, 79.5°]. Верхний хребт образован в основном фокусированными атомами, нижний – только перефокусированными атомами.

также рассеяние на атоме, расположенном за линзой. Таким образом, в основе многозначности сигнала перефокусированных атомов по углу φ_0 лежит многократное рассеяние эмитированного атома на атомах поверхности.

Оказалось, что в распределениях с одновременным разрешением по энергии и полярному углу для фиксированных интервалов углов φ отчетливо различаются отдельные хребты – максимумы распределений для фокусированных и перефокусированных атомов (рис. 2). Максимум распределения перефокусированных атомов наблюдается в области энергии и полярных углов, при которых нет вылета других групп атомов. Перефокусированные атомы на 100% формируют наблюдаемый сигнал. Таким образом, в экспериментах с разрешением по углам и энергии оказывается принципиально возможным выделить отдельно сигнал только перефокусированных атомов.

Распределение распыленных атомов по энергии для фиксированных интервалов

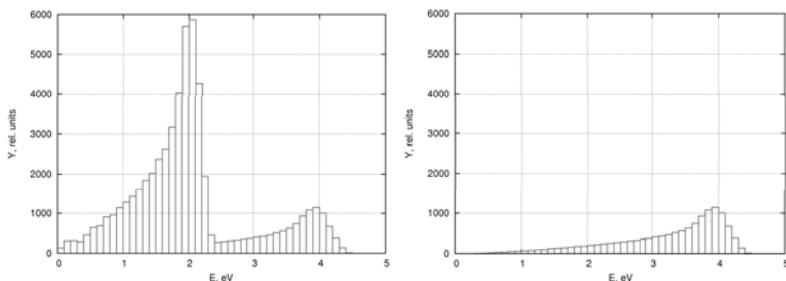


Рис. 3. Распределения всех распыленных атомов (слева) и только перефокусированных распыленных атомов (справа) по энергии E при эмиссии с грани (001) Ni для полярных углов вылета θ [56.3°, 57.8°] и интервала азимутальных углов φ [76.5°, 79.5°].

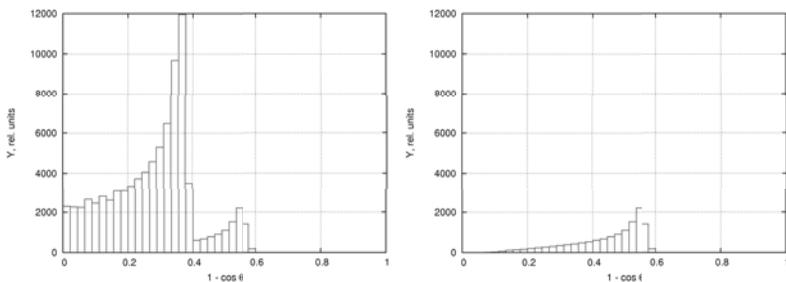


Рис. 4. Распределения всех распыленных атомов (слева) и только перефокусированных распыленных атомов (справа) по $1 - \cos\theta$ при эмиссии с грани (001) Ni для энергии $E 3.0 \pm 0.1$ эВ и интервала азимутальных углов $\varphi [76.5^\circ, 79.5^\circ]$.

полярного и азимутального углов (рис. 3) состоит из вкладов фокусированных атомов – левый максимум, перефокусированных атомов – правый максимум, и небольшого вклада “собственных” атомов при энергиях E от 0 до 1.2 эВ. При этом высокоэнергетический максимум в распределении эмитированных атомов по энергии с разрешением по полярному и азимутальному углам (см. [4]), наблюдаемый при энергиях $E > 20$ эВ на рис. 2, образуется фокусированными, а не перефокусированными атомами.

Аналогично, распределение распыленных атомов по полярному углу для фиксированных энергии и азимутального угла (рис. 4) состоит из вкладов фокусированных атомов – левый максимум, перефокусированных атомов – правый максимум, и вклада “собственных” атомов вблизи нормали к поверхности, при $1 - \cos\theta$ от 0 до 12/45. Распределение распыленных атомов по полярному углу для того же интервала азимутальных углов, без разрешения по энергии имеет один максимум, образованный фокусированными и перефокусированными атомами.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ “Ломоносов” [5].

1. V.N. Samoilov, O.S. Korsakova, E.L. Rodionova, A.M. Nikitin, V.I. Bachurin, Ion Beam Modification of Materials, Eds. J.S. Williams et al., Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996, 710-714.
2. О.С. Корсакова, В.А. Алешкевич, В.Н. Самойлов, А.М. Никитин, Поверхность № 2 (1997) 77-92.
3. В.Н. Самойлов, Н.В. Носов, Поверхность № 3 (2014) 81-92.
4. В.Н. Самойлов, К.В. Дехтяр, Известия РАН. Серия физ. 65 (2001) 1324-1327.
5. Вл.В. Воеводин, С.А. Жуматий, С.И. Соболев, А.С. Антонов, П.А. Брызгалов, Д.А. Никитенко, К.С. Стефанов, Вад.В. Воеводин, Открытые системы № 7 (2012) 36-39.

ИОННО-ИММЕРСИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ТИТАН PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION of ALUMINIUM into TITANIUM

А.Н. Сутыгина¹, Н.Н. Никитенков¹, И.А. Шулепов¹, Е.Б. Кашкаров¹
A.N. Sutygina¹, N.N. Nikitenkov¹, I.A. Shulepov¹, E.B. Kashkarov¹

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Ленина 30,
Томск, Россия, nikitenkov@tpu.ru*

Results of investigation of the pulsed plasma-immersion ion implantation of aluminum ions into titanium are presented. It is shown that the behavior of elemental and phase composition of the surface layers, and their microscopic characteristics and mechanical properties depending on the time of implantation is not monotonous, but it is subject to certain laws. The possibility of the results interpreting in the concept of thermal spike generated on the surface of clusters with more than 100 atoms is discussed.

Титан и сплавы на его основе являются распространенными конструкционными материалами, используемыми во многих областях, таких как авиация, космонавтика, химическая промышленность, медицина и др. К недостаткам титана относятся низкая износостойкость и коррозионная стойкость. Одним из методов улучшения эксплуатационных свойств является плазменно-иммерсионная ионная имплантация. Это связано с тем, что с помощью данного метода можно изменять физико-химические свойства поверхностных слоёв, создавать новые соединения в том числе, интерметаллиды, повышающие прочность и износостойкость конструкционных материалов.

В данной работе объектом исследования был титан марки ВТ1-0, в который имплантировали алюминий. Это обусловлено тем, что интерметаллидные фазы на основе Ti-Al имеют высокую механическую прочность, твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость, и они, как правило, являются тугоплавкими [1, 2].

Целью работы являлось изучение микроструктуры и распределения элементов и образовавшихся фаз в поверхностных слоях обрабатываемого материала в зависимости от дозы имплантируемых ионов, а также исследование механических свойств полученных при имплантации в приповерхностные слои.

Материалы и методы исследования

В качестве модифицируемых материалов (мишеней) использовался титан марки ВТ1-0. Имплантируемые поверхности образцов размером 25x25x1 мм³ были отполированы. В качестве катодов источника дуговой плазмы (имплантируемых ионов) использовался алюминий. Ток дугового разряда составлял $I_{\text{дуг}}=90$ А. Амплитуда

импульсов напряжения, подаваемых на мишени составляла $U=-2$ кВ относительно земли (анода дугового испарителя), длительность импульса $t_{\text{имп}}=7$ мкс, частота следования импульсов $\nu=100$ Гц, плотность ионного тока в импульсе $J_i=6.5$ мА/см^2 , измеренная пирометром температура имплантируемой поверхности за 5 минут облучения поднимается до 900 $^{\circ}\text{C}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны концентрационные профили Al (а) и Ti (б) в зависимости от времени имплантации алюминия в титана. Профили были получены на спектрометре тлеющего разряда GD-PROFILER 2, но для определения величин концентрации откалиброваны по данным оже-электронного спектрометра «Шхуна-2», на котором часть образцов также была изучена.

Из рис. 1а хорошо просматривается следующая тенденция: увеличение времени имплантации приводит к изменению профиля распределения алюминия, что говорит о внедрении и накоплении алюминия в приповерхностном слое. Из описанной тенденции выпадают профили при временах облучения 1,5 и 3,0 минут. Такие же выпадения из зависимости наблюдаются и при исследовании другими методами (см. ниже): микроскопии перпендикулярного шлифа приповерхностного слоя, фазового анализа, коэффициента трения. Поэтому следует говорить не об ошибке эксперимента при проведении измерений, а об особенностях технологии имплантации.

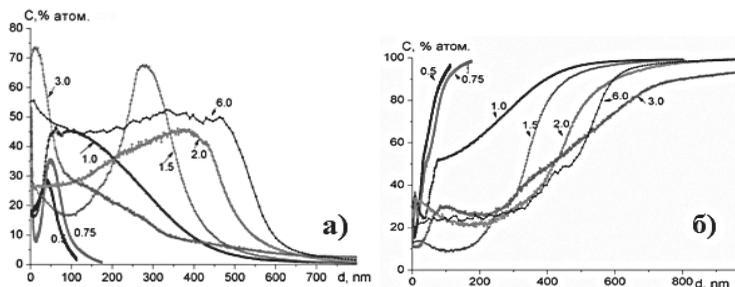


Рис.1. Концентрационные профили алюминия (а) и титана (б) после имплантации алюминия в титан. Цифрами у кривых показаны времена имплантации в минутах. Фазовый состав модифицированной поверхности титана после 3-х минут облучения показан на рис. 2. Видно, что на поверхности формируются интерметаллические соединения. Надо иметь в виду, однако, что состав соединений меняется в зависимости от времени облучения.

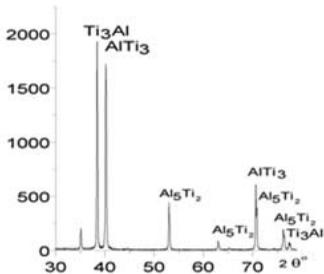


Рис. 2. Дифрактограмма имплантированной поверхности титана алюминием 3 мин.

Верхний (светлый) слой – это затвердевшая эпоксидная смола, проникающая между образцами. Темный слой – это результат имплантации алюминия. На исходном образце подобного слоя не наблюдается. Видно, что при увеличении времени имплантации модифицированный слой расширяется, и от него отщепляются темные «отростки», по-видимому, это результат

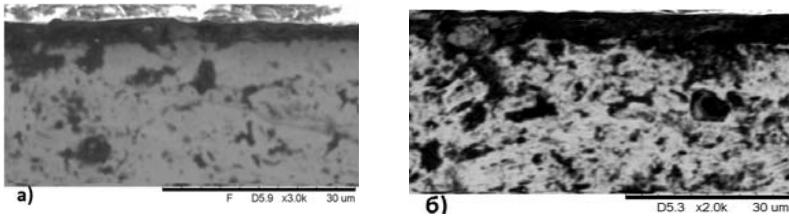


Рис. 3. Микрофотографии перпендикулярных шлифов, приповерхностной области образцов титана: а) время имплантации 0,5 мин, б) 3 мин. термостимулированной диффузии по границам зёрен.

Для исследования износостойкости модифицированной поверхности были взяты исходный образец и образцы, имплантированные титаном, которые в дальнейшем обрабатывались на высокотемпературном трибометре «High Temperature Tribometer». Результаты измерения коэффициента трения и площади треков износа, полученных с помощью трехмерного профилометра Micro Measure 3D Station, представлены в таблице 1.

Из полученных данных, представленных в таблице 1, видно, что для образцов, время обработки которых составило 1,5 и 2 мин., коэффициент трения увеличивается. Для образца, время обработки которого 2 мин. площадь трека износа больше, чем у исходного образца, из этого можно сделать вывод, что износостойкость этого образца понизилась. У других образцов наблюдается повышение износостойкости.

Как видно из результатов исследования, сохраняется тенденция изменения свойств поверхности, но она немонотонна. Указанные закономерности могут быть связаны с такими эффектами, как наличие в потоке металлической плазмы заряженных

Таблица 1. Зависимости изменения коэффициента трения и среднего арифметического значения площади трека износа от времени обработки образцов алюминием

| Длительность обработки образца, мин | Коэффициент трения | Ср. ариф. знач. площади трека износа, мкм ² |
|-------------------------------------|--------------------|--|
| Исходный | 0,490 | 7952 |
| 0,5 | 0,469 | 4126 |
| 0,75 | 0,481 | 3752 |
| 1 | 0,472 | 4002 |
| 1,5 | 0,512 | 6705 |
| 2 | 0,677 | 10338 |
| 3 | 0,489 | 5309 |
| 6 | 0,497 | 6313 |

кластерной и микрокапельной фракции; эффектами эрозии и роста поверхности при имплантации (тепловые пики, перераспыление слоев, созданных на предыдущих этапах) и др. Понятно, что на текущем этапе исследований этой технологии невозможно оценить роль каждого из указанных эффектов.

В докладе обсуждаются возможные механизмы в рамках которых возможно объяснение полученных результатов.

Заключение

Представленные в настоящей статье экспериментальные результаты с одной стороны указывают на большие перспективы плазменно-иммерсионной импульсной имплантации в плане модификации поверхности, с другой стороны, указывают на слабую изученность физических процессов, как в самой плазме, так и при её взаимодействии с поверхностью. Прежде в сего, необходимы исследования состава плазмы на предмет наличия в ней кластерных ионов с числом атомов более 100.

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А.. Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение – Екатеринбург: Издво Уро РАН – 2002 – 358 с.
2. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П., Фортунa С.В., Батырева В.А., Степанов И.Б., Шаркеев Ю.П. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2004, Т. 307, № 3, с. 30–35.

Секция 2. Рассеяние и проникновение ионов

Section 2. Ion scattering and propagation

CLASSICAL AND QUANTUM RAINBOW CHANNELING OF CHARGED PARTICLES IN VERY THIN SILICON CRYSTALS AND CARBON NANOTUBES

S. Petrović, M.Ćosić and N.Nešković

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

In this work the rainbow channeling effects are presented in the following cases: (i) the channeling of 2 MeV protons through the 55 nm thick straight and tilted (001) silicon crystals – the classical angular rainbows [1], (ii) the channeling of 68 MeV protons and 481 nm thick (001) silicon crystal – the classical spatial rainbows [2] and (iii) the channeling of 1 and 10 MeV positrons through 200 and 560 nm long (11, 9) single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), respectively – the quantum angular rainbows [3].

The ion channeling is ion's motion through the axial or planar crystal channels [4-6]. It occurs when the incident ion has the small angle with respect to major crystallographic directions or planes and is explained by the series of ion's correlated collisions with the atoms of the strings defining the axial or planar crystal channels. When the incident ion beam is tilted away from a major crystallographic direction, the angular distribution of channeled ions exhibits a ring-like shape. This effect, named the doughnut effect, has been studied by many researchers [7-9]. Recently, its origin has been revealed [1].

The rainbow, which is a consequence of sunlight scattering off water droplets, is one of the most prominent physical phenomena widely known since the ancient times. If the process of sunlight scattering is treated via the geometric optics, the rainbow effect is characterized by the singular intensity of light at the rainbow angle [10, 11]. It has been established that the rainbows also occur in the particle scattering. For example, they occur in atom or electron scattering from crystal surfaces, nucleus-nucleus scattering and atom or ion collisions with atoms or molecules. Nešković [12] showed that the rainbow effect occurred in the axial channeling of high energy ions through a very thin crystal. The approach was via the ion-molecule scattering theory assuming the momentum approximation. Petrović et al. [13] formulated the theory of crystal rainbows, which generalized the model introduced by Nešković [14]. This theory is based on analysis of the singularities of the mapping of the impact parameter plane to the transmission angle plane determine by the channeling process:

$$\theta_x = \theta_x(x_0, y_0) \quad \text{and} \quad \theta_y = \theta_y(x_0, y_0), \quad (1)$$

where x_0 and y_0 are the transverse components of initial ion position vector, i.e., the components of its impact parameter vector, θ_x and θ_y are the components of final ion channeling angle, i.e., the components of its transmission angle. It should be noted that the mapping (1) depends on the ion's energy, crystal channel, its thickness, as well as, on the crystal tilt angle φ .

Since the components of ion channeling angle are small (smaller than the critical angle for channeling) the ion differential transmission cross section is given by:

$$\sigma(x_0, y_0) = \frac{1}{|J_\theta(x_0, y_0)|}, \quad (2)$$

where $J_\theta(x_0, y_0) = \partial_{x_0} \theta_x \partial_{y_0} \theta_y - \partial_{y_0} \theta_x \partial_{x_0} \theta_y$ is the Jacobian of the mapping (1). Thus, equation

$$J_\theta(x_0, y_0) = 0 \quad (3)$$

gives the rainbow lines in the impact parameter plane. The images of these lines determined by functions $\theta_x(x_0, y_0)$ and $\theta_y(x_0, y_0)$ are the rainbow lines in the transmission angle (TA) plane.

Figure 1 show a sequence of the experimental angular distributions and the corresponding rainbow lines in TA plane for 2 MeV protons transmitted through a 55 nm thick (001) silicon crystal obtained by tilting the crystal away from the [001] direction for the tilt angles φ equal to 0.00^0 , 0.06^0 , 0.12^0 and 0.15^0 . It is clear that the rainbows patterns are the "skeletons" of the angular distributions and that the doughnut effect corresponds to the dark side of the circular rainbow.

The rainbow patterns presented in Figure 1 were calculated assuming the ZBL proton-silicon interaction potential [14]. In order to investigate dependence of the rainbow pattern on the interatomic interaction potential, we also calculated the rainbows assuming the Molière's proton-silicon interaction potential [15].

Figure 2 shows the rainbow patterns assuming the ZBL – red lines and Molière's -

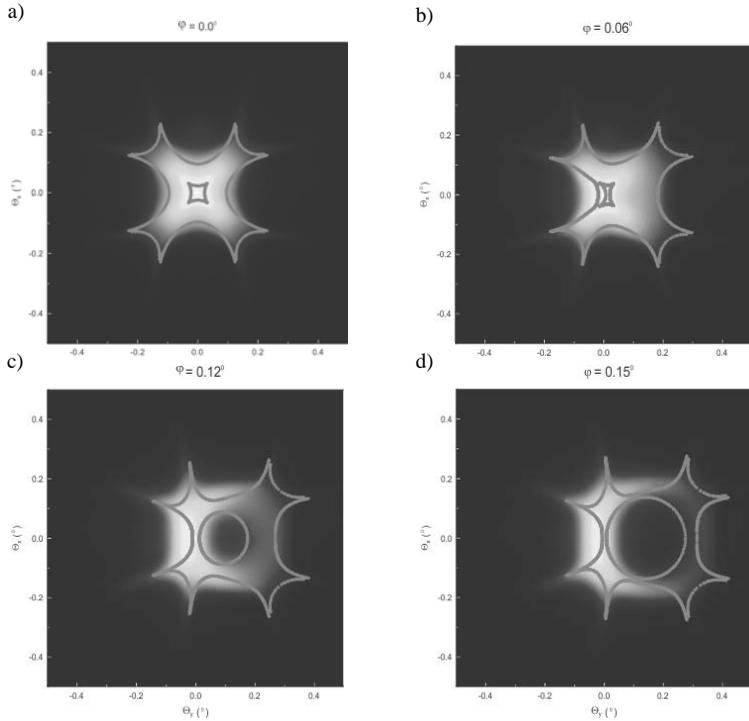


Figure 1. The experimental angular distributions of 2 MeV protons transmitted through a 55 nm thick (001) silicon crystal for the tilt angle equal to a) 0.00° , b) 0.06° , c) 0.12° and d) 0.15° . The red lines are the rainbow lines in the transmission angle plane.

blue lines proton-silicon interaction potentials. Comparing Figures 1 and 2(b) one can conclude that the inner blue rainbow circular line (Molière's potential) and the outer red rainbow lines (ZBL potential), are in good agreement with the experiment. This opens possibility for determination of an accurate proton-silicon interatomic potential which is "in between" the ZBL and Molière's potentials by using the crystal rainbow morphological method [16].

In analogy with the expression (3) one can define spatial rainbow lines in the impact parameter plane via expression: $J_\rho(x_0, y_0) = 0$, where $J_\rho(x_0, y_0) = \partial_{x_0} x \partial_{y_0} y - \partial_{y_0} x \partial_{x_0} y$. In the case of the parabolic 2D ion-atom interaction potential (LHO), $J_\rho(x_0, y_0) = \cos^2(\omega t)$, where

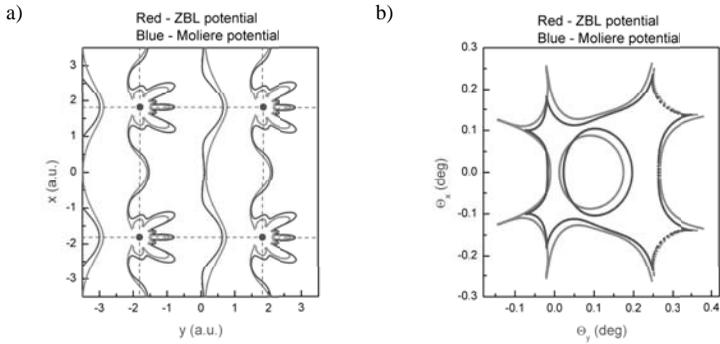


Figure 2. The rainbow patterns in the a) impact and b) transmission angle planes for 2 MeV protons transmitted through a 55 nm thick (001) silicon crystal for $\varphi = 0.12^\circ$ calculated by the ZBL interaction potential – red lines – and the Molière interaction potential – blue lines.

ω is the angular frequency of the ion's oscillatory motion. Therefore, the spatial rainbows are the rainbow points corresponding to $t = T/4 + n T/2$, $n = 0, 1, 2 \dots$, where T is period of the ion's oscillatory motion. These points are called first, second, third etc. superfocusing points. This is illustrated in Figure 3 where the first superfocusing point is presented. In the case of (001) silicon crystal and 2 MeV protons, assuming the Molière's proton-silicon interaction potential, the evolution of the spatial rainbow lines around the superfocusing point is presented in Figure 4 [2]. It should be noted that this evolution is independent on the ion's

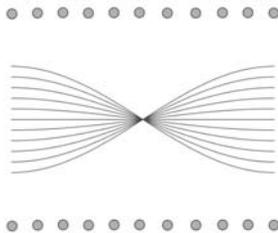


Figure 3. Motion of the channeled ion assuming parabolic (LHO) ion-atom interaction potential. The first superfocusing point is shown.

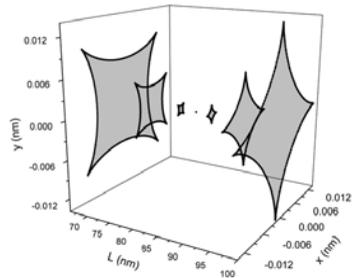


Figure 4. The evolution of the rainbow line in the transverse position plane in the vicinity of the superfocusing point for 2 MeV protons and the (001) silicon crystal.

energy (up to the scaling factor). We have shown that for 68 MeV protons and the (001) silicon crystal it is possible to focus the beam within the region of the radius well below the Bohr radius [17]. This provides the theoretical basis for development of a measurement technique with the picometer resolution – the rainbow subatomic microscopy.

Quantum rainbow channeling has been studied for 1 and 10 MeV positrons transmitted through 200 and 560 nm long (11, 9) SWCNTs, respectively [3].

The quantum angular distributions were determined by solving (numerically)

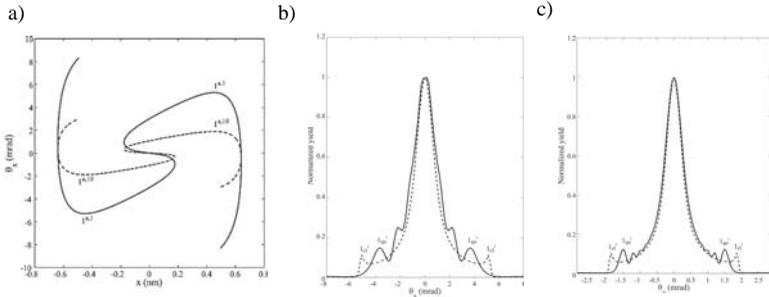


Figure 5. a) Rainbow diagrams of 1 MeV positrons transmitted through a 200 nm long (11, 9) SWCN (full line) and of 10 MeV positrons transmitted through a 560 nm long (11, 9) SWCN (dashed line), b) the quantum (full line) the corresponding classical angular distribution (dashed line) for 1 MeV positrons transmitted through a 200 nm long (11, 9) SWCN, c) the quantum (full line) the corresponding classical angular distribution (dashed line) of 10 MeV positrons transmitted through a 560 nm long (11, 9) SWCN.

the corresponding time-dependent Schrödinger equation, assuming that the positron beam can be represented via an ensemble of non-interacting Gaussian wave packets. In this approach divergence of the initial beam is taken into account implicitly.

Figure 5(a) shows the classical rainbow diagram of 1 and 10 MeV positrons for 200 and 560 nm long (11, 9) SWCNTs, respectively. It determines the positions of the classical rainbow angles $1^{a,1}$ and $1^{a,10}$, respectively. The quantum and the corresponding classical angular distributions for 1 MeV positrons are shown in Figure 5(b). The strongest pair of the quantum maxima being close to the pair of classical primary rainbow maxima, belongs to the quantum primary rainbow and the two weaker pairs of maxima to the first and second primary supernumerary rainbows. Figure 5(c) shows the quantum and the corresponding classical angular distributions for 10 MeV positrons. The three pairs of maxima lie closer to each other and to the classical primary rainbow maxima than the three pairs of maxima appearing for 1

MeV positrons. The strongest pair of maxima, being close to the pair of classical primary rainbow maxima belongs to the quantum primary rainbow and the two weaker pairs of maxima to the supernumerary primary rainbows. Therefore, one can anticipate that for much higher positron energies the supernumerary rainbows will be less pronounced, while the quantum primary rainbow will practically coincide with the corresponding classical rainbow. This represents an interesting example of quantum-classical smooth transition at the level of ensembles of the particles (the positron angular distributions).

1. M. Motapothula, S. Petrović, N. Nešković, Z. Y. Dang, M. B. H. Breese, M. A. Rana, and A. Osman, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 205426 .
2. S. Petrović, N. Nešković, V. Berec, and M. Ćosić, *Phys. Rev. A* **85** (2012) 032901.
3. N. Nešković, S. Petrović, and D. Borka, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** (2009) 2616.
4. M. T. Robinson and O. S. Oen, *Phys. Rev.* **132** (1963) 2385.
5. J. Lindhard, K. Dan. Vidensk. Selsk., *Mat.-Fys. Medd.* **34**, No. 14 (1965) 1.
6. D. S. Gemmell, *Rev. Mod. Phys.* **46** (1974) 129.
7. L. T. Chadderton, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 429 (1970).
8. J. S. Rosner, W. M. Gibson, J. A. Golovchenko, A. N. Goland, and H. E. Wegner, *Phys. Rev. B* **18**, 1066 (1978).
9. K. Andersen, O. Fich, H. Nielsen, H. E. Schiøtt, E. Uggerhøj, C. Vraast Thomsen, G. Charpak, G. Petersen, F. Sauli, J. P. Ponpon, and P. Siffert, *Nucl. Phys. B* **167**, 1 (1980).
10. H. M. Nussenzweig, *Diffraction Effects in Semiclassical Scattering*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992.
11. J. A. Adam, *Phys. Rep.* **356** (2002) 229.
12. N. Nešković, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 6030.
13. S. Petrović, L. Miletić, and N. Nešković, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 184.
14. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.
15. H. F. Krause, J. H. Barrett, S. Datz, P. F. Dittner, N. L. Jones, J. Gomez del Campo, and C. R. Vane, *Phys. Rev. A* **49** (1994) 283.
16. S. Petrović, N. Nešković, M. Ćosić, M. Motapothula and M. B. H. Breese, submitted for publication.
17. S. Petrović, M. Ćosić, and N. Nešković, *Phys. Rev. A* **88** (2013) 012902.

PILLARS FORMATION ON COMPOUND SEMICONDUCTOR SURFACES UNDER FOCUSED AND BROAD ION BEAM IRRADIATION

F. Krok, B. R. Jany, K. Szajna, M. Nikiel, D. Wrana, R. Pedrys

*Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Reymonta 4, 30-059
Krakow, Poland, e-mail: franciszek.krok@uj.edu.pl*

Nowadays there is a big interest in production of low-dimensional high aspect ratio nanostructures on semiconductor surfaces for their application in various fields of electronics [1,2], photonics [3], solar cells [4], thermoelectrics [5]. Generally, the kind of lithographic-based approaches are quite expensive and require sophisticated fabrication equipment. Opposite to these techniques, the process of surface self-organization induced by ion irradiation is another bottom-up approach to create surface nanostructures, currently extensively studied [6]. The approach of ion beam induced surface nanopatterning relies on the description provided originally by the Bradley-Harper (BH) model [7]. Simply, in the BH mechanism, on the ion-beam irradiated surface two concurrent processes are considered i.e. increase of surface roughness - due to local sputtering yield changes, versus smoothing - due to the surface relaxation/diffusion. These processes lead to development of well-ordered structures in form of ripples, in the case of oblique incidence or dots for normal ion bombardment [8]. In addition, cone-like structures (pillars) were also observed for the binary compounds like InP under normal incidence Ar ion beam irradiation [9]. A complete microscopic growth mechanism of pillars on the ion irradiated AIII-BV surfaces under FIB Ga⁺-beam was provided recently by J.H. Wu et al. [10]. They postulate that there is a universal mechanism of pillar formation on AIII-BV substrates, based on sputtering and redeposition [11]. This mechanism well explains the pillar formation despite of the fact that well known Ga implantation into the irradiated sample was not taken into account.

In this paper, we present the formation of nanostructure patterns on InSb surfaces induced by normal incidence irradiation with noble atom ions (Ar, Kr, Xe) and FIB Ga ion beams at room temperature. The main goals of our studies are two folds. Firstly, we have examined the influence of chemical nature of the projectile ions i.e. metal Ga vs. noble gas ions, on the mechanism of pillar formation. Special attention was focused on the role of Ga implantation on the pillar structure formation. Secondly, the projectile ion energy dependence of the pillar sizes, heights and density was studied for both ion species for the first time. We have found that the pillar sizes and heights increase with increasing projectile ion energy exhibiting a

power-law dependence on projectile energy with the same exponent, for both kind of ion species. Furthermore, it was found that for the same ion beam fluence and energy, the Kr and Ga FIB induced pillar sizes are bigger than these developed under Ar and Xe irradiation. TEM measurements exhibited a core/shell like structure of the formed pillars. The amorphous shell part of the pillars is enriched in Indium as well as in the implanted Ga whereas the core crystalline part of the pillar is composed of InSb.

In Fig. 1(a)-(f), SEM (top/side view) images of the developed surface nanostructures on InSb(001) under irradiation with 3 keV Ar, Kr, Xe ion beam at normal incidence and fluence of $2.8 \times 10^{17} [\text{ions}/\text{cm}^2]$ are shown. There are developed cone-shape structures, with wider bottom and sharper tips, of no regular in shape pillars pattern structures. In Fig 1(g)-(j), SEM images of the morphology of InSb surface developed under Ga FIB irradiation with 3 and 23 keV energy at normal incidence and fluence of $2.8 \times 10^{17} [\text{ions}/\text{cm}^2]$ is also shown. The pillars exhibit a kind of multi-layered (see the top view) internal structure. Also the areas between the pillars is not more smooth and terraces-like features with sharp edges can be clearly seen, Fig. 1(i). As it is seen in the Fig. 1(g)-(j), there are tiny droplet-like structures at the top of the pillars.

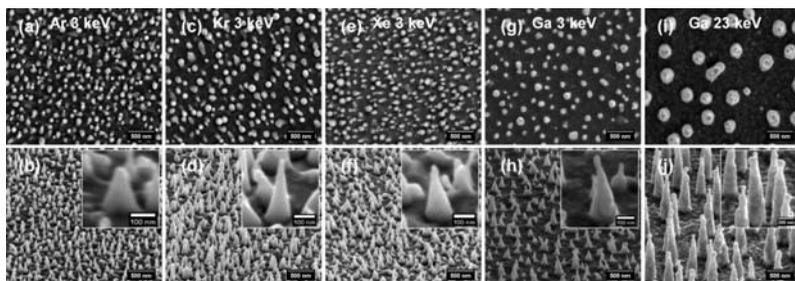


Fig. 1. SEM images of ion-beam induced morphology of InSb(001) surface irradiated at normal incidence, RT and ion beam fluence $2.8 \times 10^{17} [\text{ions}/\text{cm}^2]$ with Ar (a), (b), Kr (c), (d), Xe (e), (f) and Ga FIB (g), (h) of $E = 3 \text{ keV}$ and Ga FIB (i), (j) of $E = 23 \text{ keV}$. Upper row: sample top view and lower row: sample side view (52° off normal). In the inserts: the images of single pillar.

The detailed analysis of the dynamics of the structure development on InSb surface under 5 and 23 keV Ga FIB irradiation at normal incidence is presented in Fig.2. For the case of 5keV Ga FIB continuous increase of the structure density up to a saturation level of $\sim 12/\text{um}^2$ at threshold fluence of $\sim 1.7 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ is observed. This monotonic increase of the structure density at the beginning of ion irradiation, below the threshold fluence, is due to the

continuous appearance of newly created dots. Above the threshold fluence only pillar pattern exists. For the case of 23 keV Ga FIB only at very initial stages of irradiation dots are created and already at low threshold fluence of about $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm², the pillar pattern is formed. The pillar density saturates at about $\sim 5/\mu\text{m}^2$, much lower than it was for irradiation with 5 keV Ga FIB beam. In Fig. 2(b)-(c) the dependence of pillar size L (defined here as the base diameter of the pillar) and their height, h , on the Ga ion beam fluence is shown, respectively. Both, the height and the base diameter of the pillars increase almost linearly with the ion fluence for both energies, however, for the case of irradiation with 23 keV the growth is much faster (a higher growth rate). For the case of Ar irradiation of InSb, our previous studies [12] showed that at the initial stages of irradiation with 4 keV ions, the density of developing dots is of $\sim 4/\mu\text{m}^2$, very similar, within the error values, with the present value for 5 keV Ga FIB experiment. It means that the Ga ions, despite of their implantation, do not create additional nucleation centers (additional dots) and do not change significantly the growth dynamics of the system.

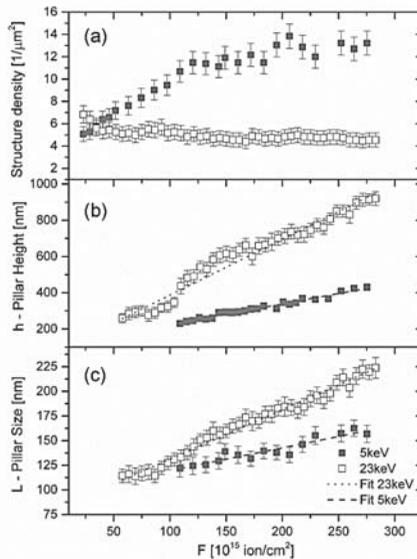


Fig. 2. Fluence dependence of Ga FIB fabricated pillars on InSb surface (normal incidence, RT) with $E = 5\text{keV}$ and $E = 23\text{keV}$: (a) pillar surface density, (b) pillar height, (c) pillar base size.

The pillar size L as a function of incident ion beam energy is presented in a log-log plot Fig. 3(a). It has been found that for both projectile species, the pillar size increase with increasing projectile energy. Their size exhibits power-law dependence on the projectile energy, $L \sim E^b$, with similar exponent b for Ar and Ga FIB projectile ($b = 0.48 \pm 0.26$ and $b = 0.365 \pm 0.093$, respectively). However, the size of Ga FIB induced pillars are of about 50% bigger than those developed under Ar ions beam bombardment. Interestingly, both, the size and height of the pillars developed with 3 keV Ar and Xe ions beam irradiation are smaller than the size and height of pillars created with Kr and Ga ions with the same energy of 3 keV.

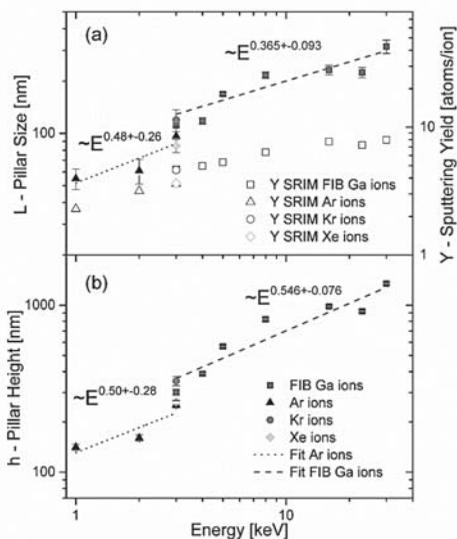


Fig. 3. (a) Energy dependence of pillar size and (b) pillar height created by irradiation with Ar, Kr, Xe and FIB Ga ion beam under normal incidence at RT and fluence 2.8×10^{17} ions/cm². The results of the power law fit are indicated. In (a) the calculated by SRIM values of sputtering yield for Ar, Kr, Xe and Ga projectile ions are also shown.

We have noticed that the projectile ion type (mass) dependence of the pillar sizes could result from an increase in the redeposition of the sputtered atoms, likely due to projectile ion dependence of the sputtering yield, Y , of InSb ($Y = 3.6$ for Ar/Xe and $Y = 4.6$ for Kr/Ga

projectiles as calculated by SRIM [13] for $E = 3$ keV. Moreover, in Fig. 3(a) the calculated by SRIM values of the sputtering yield of InSb sample versus Ar and Ga projectile ions energy is also shown. The values show similar dependence on ion beam energy as it is observed for the pillar size and height. With increasing energy, the sputtering yield increases, thus, likely the redeposition of the sputtered material could increase. This can support the assumption that the redeposition of sputtered material, is the main driving force of the pillar creation for both kind of ion species i.e. noble gas ions (Ar, Kr, Xe) and Ga FIB ions [14].

The chemical composition and internal structure of the pillar fabricated with 5 keV Ga FIB was examined with TEM equipped with EDX detector. In Fig. 4(a) EDX composition map of single examined pillar is shown. The core/shell like structure of the pillar with the tip (size of ~ 40 nm) and shell (thickness of ~ 15 nm) enriched in Indium as well as in the implanted Ga is seen. This is more clearly visible in Fig. 4(b)-(c), which shows the EDX line scans along and across the pillar. Particularly, as depicted in figure 7(c), significant amount of implanted Ga is found in the pillar tip. This is evidence that the incident Ga ions incorporate into the developing nanostructures.

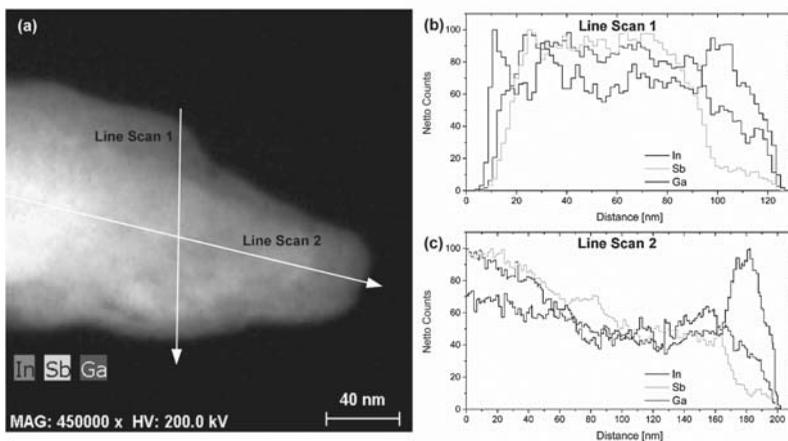


Fig. 4. Analysis of Ga FIB fabricated pillar at incident ion energy of 5 keV. (a) RGB EDX composition map of the examined pillar (side view), line scan directions indicated. (b) EDX line scan across the pillar (Line Scan 1), providing the examined elements netto counts. (c) EDX line scan along the pillar (Line Scan 2). In/Sb stoichiometry change along and across the pillar is visible. The Ga concentration increases on pillar sides and on the tip. InSb core structure, Ga/In rich tip and rich shell is seen.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the Polish National Science Center, grant no. DEC-2012/07/B/ST5/00906. Part of the research was carried out with equipment purchased with financial support from the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (Contract No. POIG.02.01.00-12-023/08).

References

- [1] X.F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J.F. Wang, C.M. Lieber, *Nature* 409 (2001) 66.
- [2] R. Intartaglia, et al., *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 114516.
- [3] R. Yan, D. Gargas, P.D. Yang, *Nat. Photonics* 3 (2009) 569.
- [4] H. Cotal, et al., *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 174–192.
- [5] T. Serin, et al., *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 8.
- [6] A. Jurgilaitis, et al., *Nano Lett.* 14 (2014) 541–546.
- [7] R.M. Bradley, J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 2390.
- [8] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H. L. Hartnagel, *Science* 285 (1999) 1551.
- [9] S. Le Roy, E. Barthel, N. Brun, A. Lelarge, and E. Sondergard, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 094308.
- [10] J.H. Wu, R.S. Goldman, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 053103.
- [11] M. Kang, J.H. Wu; S. Huang; M.V. Warren; Y. Jiang; E.A. Robb; R.S. Goldman., *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 082101.
- [12] F. Krok, J.J. Kolodziej, B. Such, P. Piatkowski, M. Szymonski, *Nucl. Instrum. Methods B* 212 (2003) 264–269.
- [13] J.F. Ziegler, SRIM-2003, *Nucl. Instrum. Methods B* 219–220 (2004) 1027.
- [14] B. R. Jany, K. Szajna, M. Nikiel, D. Wrana, E. Trynkiewicz, R. Pedrys, F. Krok, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 86.

**СВЯЗАННЫЙ С ПОВЕРХНОСТНЫМ ОКСИДОМ ЭФФЕКТ
ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
ИОНАМИ И СВЕТОМ**
**SURFACE-OXIDE-RELATED LONG-RANGE EFFECT UNDER ION AND LIGHT
IRRADIATION OF SOLIDS**

Д.И. Тетельбаум

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23/3, Нижний Новгород, Россия, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru*

The long-range effect (LRE) at ion and light irradiation of solids is a phenomenon of anomalously deep penetration of defect-depended properties under action of ion or light beams on the surface. The main regularities and suggested model of this effect are considered. The dominant role of surface oxide in LRE is underlined. The report is based mainly on the previous and new original results obtained by Nizhni Novgorod State University's group.

Классические представления о распределении радиационных дефектов при ионной имплантации гласят, что без учета каналирования толщина слоя, в котором они расположены, в отсутствие отжига соответствует области пробега ионов. Между тем, уже на ранней стадии исследований по ионной имплантации был обнаружен так называемый «эффект дальнего действия» (ЭД), заключающийся в том, что при определенных условиях изменение структуры и свойств твердых тел обнаруживается на глубинах, которые существенно, на несколько порядков величины, превосходят пробеги ионов [1]. В дальнейшем было установлено, что ЭД при ионном облучении является частным случаем более общего феномена – аномально большого распространения зоны структурных и других изменений при различных воздействиях на поверхность твердого тела.

Дадим краткий обзор оригинальных работ по ЭД. Термин ЭД в действительности объединяет эффекты, имеющие разную природу и обусловленные разными механизмами. Так, в случае ионного облучения необходимо различать глубокое проникновение дефектов, наблюдаемое при больших дозах и связанное в основном с генерацией и движением дислокаций [2], и ЭД при сравнительно малых дозах, когда основным фактором, ответственным за это явление, служат процессы, инициированные в естественном (либо искусственном) окисле на облучаемой поверхности. В дальнейшем термином ЭД мы будем обозначать последний вид эффекта.

Большая серия экспериментов для случая относительно малых доз была выполнена нами при ионном облучении металлических фольг и кристаллов кремния (см. [3] и ссылки там). Параллельно группой томских ученых были выполнены фундаментальные

исследования ЭД в металлах при больших дозах. Эти исследования обобщены в монографии [2]. Авторами [2] предложена модель, опирающаяся на представление о миграции дислокаций в глубь образца от облученной поверхности. Следует сразу отметить, что между этой и нашей моделью (о ней будет сказано ниже) нет противоречия – просто они относятся к разным явлениям, хотя и объединены общим названием «ЭД».

Разные аспекты ЭД исследовались и другими авторами, при этом предлагались объяснения, имевшие черты сходства и с нашими представлениями, и с моделями, представленными томской школой.

Для того вида ЭД, который мы в случае ионного облучения назвали «малодозным», многое стало ясным после того, как были поставлены эксперименты по облучению металлических фольг и кремния светом [4,5]. Оказалось, что закономерности изменения свойств материалов при облучении светом и ионами в основном идентичны (за исключением долговечности изменений); отсюда с большой долей вероятности можно утверждать единство механизмов ЭД. (Об изменении свойств материала при исследованиях ЭД мы судили в основном по изменению микротвердости H , измеренной на стороне, противоположной облучаемой, хотя применялись и другие методы диагностики). Ключевым моментом явилось то обстоятельство, что ЭД рассматриваемого вида не проявляется в случае, когда перед облучением с образцов удален естественный окисел (ЕО). По мере увеличения времени выдержки образцов после травливания ЕО (т.е. по мере нарастания нового ЕО перед облучением) величина изменения свойств при световом или ионном облучении увеличивается (рис.1).

Отсюда следует, что ЭД обусловлен процессами, происходящими под действием облучения в ЕО. ЭД имеет место и в образцах кремния со специально выращенным термически SiO_2 , если его толщина не слишком велика. В этом случае та же роль, что ЕО, играет тонкий слой оксида, прилегающий к кремнию.

Ниже изложены наиболее важные закономерности ЭД, полученные в экспериментах по облучению образцов Si, GaAs (толщиной до 1 мм), металлических фольг Cu, CuNi, Ni, Mo, пермаллоя и др. (толщиной 10-50 мкм).

Парадоксально, что при облучении нефилтрованным светом лампы накаливания микротвердость изменяется только на противоположной стороне образца. При ионном

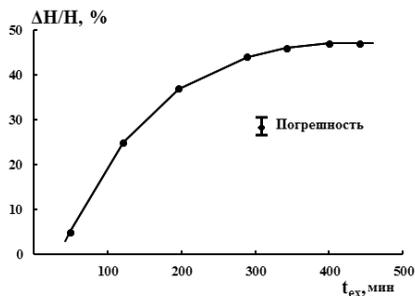


Рис. 1. Зависимость относительного изменения микротвердости GaAs при облучении светом от времени выдержки образца на воздухе после травления в HF до облучения. По оси ординат отложено отношение (в процентах) величины $\Delta H/H$ для травленного образца к величине $\Delta H/H$ для контрольного образца.

облучении изменение H происходит с обеих сторон, но с облученной стороны оно сосредоточено в слое толщиной порядка пробегов ионов R_p (и обусловлено «классическим» радиационным повреждением), тогда как с обратной стороны модифицированный слой имеет толщину, более чем на порядок превышающую R_p . В случае облучения Si и GaAs светом ИК-диапазона (когда свет лампы накаливания проходит через фильтр – пластину InAs), глубокое изменение H происходит с обеих сторон образца.

Различие в действии света и ускоренных ионов проявляется в длительности сохранения измененных свойств: при облучении светом изменение «живет» ~30 минут, тогда как в случае ионного облучения – неопределенно долго, по крайней мере, в течение нескольких лет (при комнатной температуре). Термостойкость изменений в обоих случаях невелика и характеризуется энергией активации порядка 0,1 – 0,2 эВ.

Важным фактором для ЭД является дефектность материала, в частности, плотность дислокаций. При облучении светом или ионами бездислокационного кремния ЭД выражен незначительно.

Еще одна интригующая особенность состоит в способности агента, вызывающего ЭД, проникать через границы раздела сред, что обнаружено (как для светового, так и ионного пучков) при облучении стопок образцов. Так, при облучении светом стопок из нескольких фольг меди (каждая толщиной в десятки мкм) обнаружены изменения в фольге, экранированной от попадания света одной, двумя и даже тремя фольгами [6]. При этом, как правило, условием изменений является наличие ЕО как на самой фольге, так и на выше лежащих фольгах. Аналогичные закономерности проникновения влияния облучения светом через границы тел наблюдались в системе Al фольга – кремний, а

также при ионном облучении стоек фольг пермаллоя. Интересно, что в экранированных образцах изменение может превышать таковое в непосредственно облученном образце.

Распространение влияния воздействия за пределы области выделения энергии наблюдается не только вдоль нормали к поверхности, но и в латеральном направлении. Дальность латерального распространения при облучении Si светом составляет ~1 мм с облучаемой стороны и порядка нескольких мм с обратной стороны образца. Последняя величина существенно превосходит максимальную зафиксированную дальность распространения в нормальном направлении (~1 мм).

Недавно в системе Si – фторопласт – раствор NaCl (CaCl₂) – фторопласт – Si нами обнаружено гигантское латеральное дальноедействие. Опыт заключался в следующем. Два образца кремния помещались на фторопластовую крышку сосуда, заполненного водным раствором NaCl (или CaCl₂), контактирующим с нижней стороной крышки. Расстояние между образцами доходило до 4 см. Один из образцов («передатчик») облучался светом, а на другом («приемнике»), находившемся в тени, измерялась микротвердость до и после этой операции. Оказалось, что на втором образце H изменяется так же, как если бы он сам подвергался облучению в том же режиме, что и «передатчик». При этом обязательным условием наличия эффекта является наличие ЕО на том и другом о бразцах. Эффект отсутствует как в случае слишком малой концентрации соли, так и слишком большой – более 5 вес.% (рис.2).

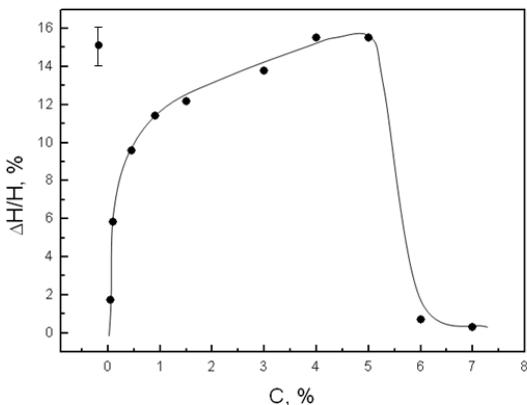


Рис. 2. Зависимость относительного изменения микротвердости $\Delta H/H$ кристалла-приемника при облучении светом кристалла-передатчика от концентрации (вес.%) NaCl в растворе.

Все эти и ряд других закономерностей привели к мысли, что в случае ионного облучения ЭД изучаемого вида не связан с возникновением упругих волн в каскадах атомных столкновений, как это нами первоначально предполагалось [7]. Сравнительно недавно нами была предложена качественная модель ЭД, объясняющая если не все, то большую часть отмеченных выше закономерностей [8]. Суть ее состоит в следующем.

В ЕО (а также тонком, прилегающем к полупроводнику или металлу слое искусственного оксида) существуют ловушки для электронов или дырок. Они распределены неоднородно в латеральном и /или нормальном к поверхности направлениях. Наиболее велика концентрация ловушек на границах окисленного слоя – у поверхности образца и у перехода оксид – твердое тело. При внешнем возбуждении происходит освобождение одних ловушек и заполнение других, что приводит к усилению внутренних электрических полей (в наномасштабе). С увеличением длительности облучения происходит квазипробой оксида (диэлектрика), снижающий напряженность поля, который сменяются новой стадией перераспределения заряда. Повторение этих циклов порождает осцилляции поля, частота которых, согласно оценке, составляет 10^{11} - 10^{12} Гц (это соответствует КВЧ, или миллиметровому диапазону длин волн). Так как нанобласти большинства оксидов обладают пьезоэлектрическими свойствами, указанный процесс порождает гиперзвуковые волны (ГВ), которые проникают в полупроводник или металл, где они воздействуют на систему точечных дефектов, локализованных в атмосферах Коттрелла протяженных дефектов типа дислокаций. Под влиянием ГВ происходит эмиссия точечных дефектов в объем, в результате чего изменяются свойства, в частности микротвердость твердого тела. Когда внешнее воздействие прекращается, подвижные точечные дефекты могут стекать обратно в атмосферы, и тогда свойства восстанавливаются, как это имеет место в случае облучения светом. Но при достаточно мощном воздействии, в частности, при ионном облучении, когда концентрация эмитированных точечных дефектов становится столь большой, что они получают возможность объединяться в более крупные, неподвижные при комнатной температуре, дефекты, изменения свойств могут сохраняться весьма долго, практически постоянно.

Немонотонный характер зависимости изменений от длительности воздействия в случае светового облучения, а также влияние спектрального состава света мы связываем с возбуждением двух видов ГВ, оказывающих противоположное действие, и с изменением генерационных свойств оксида в процессе непрерывного облучения («усталость»). В случае ионного облучения дозовая зависимость изменений в одних

случаях – растущая (как это имеет место при облучении кремния) [3], а в других (при облучении металлических фольг) – немонотонная [5,7]. Характер зависимости определяется, по-видимому, свойствами ЕО, хотя механизмы ее не вполне ясны. Не нашел пока удовлетворительного объяснения и тот факт, что ЭД при ионном облучении металлов обладает порогом по энергии ионов, который практически одинаков для всех исследованных пар ион – металл и составляет ~30 кэВ [7].

Феномен, показанный на рис.2, по-видимому связан с воздействием на «приемник» ГВ, генерируемых в «передатчике» и распространяющихся в растворе вдоль границы с фторопластом благодаря наличию особым образом структурированного слоя, содержащего ионы Na^+ или Ca^+ . Данный результат, помимо прочего, важен потому, что он позволяет исключить многие альтернативные модели ЭД.

Таким образом, ЭД при ионном и световом облучении носит не экзотический, а довольно общий характер. Существование ЭД не вносит радикальных изменений в большинство принятых в физике ионной имплантации представлений, но тем не менее о нем нельзя забывать, особенно в тех случаях, когда требуется локальность воздействия, например, при литографии, ионном травлении и т.п. Для более глубокого изучения ЭД необходимо привлечение арсенала современных физических и физико-химических методов.

1. Г.В. Успенская, В.М. Генкин, Д.И. Тетельбаум, Кристаллография 18 (1973) 363.
2. А.Н. Диденко, Ю.П. Шаркеев, Э.В. Козлов, А.И. Рябчиков, Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах, Томск: Издательство научнотехнической литературы, 2004.
3. D.I. Tetelbaum, E.V. Kuril'chik, Yu.A. Mendeleva, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 3 (2009) 249.
4. D.I. Tetelbaum, V.A. Pantelev, M.V. Gutkin, JETP Lett. 70 (1999) 385.
5. D.I. Tetelbaum, A.Yu. Azov, E.V. Kuril'chik, V.Ya. Bayankin, F.Z. Gilmutdinov, Yu.A. Mendeleva, Vacuum 70 (2003) 169.
6. Д.И. Тетельбаум, В.А. Перевощиков, Н.Д. Латышева, Е.В. Курильчик, Известия РАН. Сер. Физ. 62 (1998) 861.
7. D.I. Tetelbaum, E.V. Kuril'chik, N.D. Latisheva, Nucl. Instr. Meth. 127 (1997) 153.
8. В.Л. Левшунова, Г.П. Похил, Д.И. Тетельбаум, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 3 (2011) 76.

ATTOSECOND CHRONOSCOPY OF PHOTOEMISSION

S. Nagele^{*}, R. Pazourek^{*#} and J. Burgdörfer^{*}

^{*}*Institute for Theoretical Physics, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, EU,
e-mail: stefan.nagele@tuwien.ac.at;*

[#]*Department of Physics and Astronomy, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, USA*

Following electronic dynamics in real time, watching the formation or breaking of chemical bonds, the transfer of electrons from one constituent to another, or the ejection of electrons from an atom, molecule, or solid surface has been a dream and challenge of *time-resolved quantum physics* for a long time. The extent to which such ultrafast processes are accessible to measurements at all has remained a matter of debate [1]. The typical time scale of electronic dynamics in atoms and molecules is given by the atomic unit of time, 1 a.u. \approx 24.19 as, where one attosecond equals 10^{-18} seconds. With the advent of ultrashort light pulses with durations less than 100 as the direct observation and control of electronic motion on this extraordinarily short scales has become possible, enabling a whole new field of research called *attosecond physics* or *attoscience* (see e.g. [2,3] for a review of the topic).

The foundation of attosecond physics is the ever increasing control over the ultrashort light sources [4]. The two essential experimental “tools” are (phase-stabilized) few-cycle infrared (IR) lasers with durations of a few femtoseconds and attosecond extreme-ultraviolet (XUV) pulses which are typically produced in a gaseous medium by a driving (few-cycle) IR light field via *high-order harmonic generation* (HHG). In the case of phase-stabilized pulses, not only the amplitude envelope and frequency of the light pulses, but also the electric field itself, i.e., the carrier-envelope phase, can be controlled. Both the fundamental IR field and the XUV pulses (see Fig. 1, left panel), the delay between which can be precisely varied, are available to experiment. In principle, both pulses can be either used to initiate or read out the ultrafast dynamics in the target system under scrutiny, i.e., they can serve as a *pump* or *probe*. These new experimental possibilities in the generation of well characterized sub-femtosecond laser pulses have opened up unpredicted opportunities for the real-time observation of ultrafast electronic dynamics in matter.

In particular, the *attosecond streaking* technique [5-9] has developed into one of the most important and versatile tools of attosecond science. Attosecond streaking is a pump-probe approach in which the attosecond XUV pulse (with typical durations of 100 to 500 as) serves as pump creating a photoelectron wavepacket while the CEP controlled moderately strong

linearly polarized few-cycle IR pulse (with intensities of the order of 10^{11} to 10^{12} W/cm²) streaks, i.e., probes, the continuum wavepacket (Fig. 1). In analogy to conventional streaking [10] that maps time onto distance, attosecond streaking maps time information onto energy, thereby allowing to extract *time-resolved* information from the *time-integral* photoelectron spectrum with attosecond precision [7-9]. Point of departure of the attosecond streaking principle is that the momentum of the emitted photoelectron receives in the presence of a strong IR field a ponderomotive shift [5,6]

$$\vec{p}_f(\tau) = \vec{p}_0 - \vec{A}_{\text{IR}}(\tau) \quad (1)$$

given by the value of the vector potential $\vec{A}_{\text{IR}}(\tau)$ at the instant of the arrival in the continuum, τ , from which time on the liberated electron is accelerated by the electric field (see Fig. 1, right panel). In Eq. (1) \vec{p}_0 is the asymptotic momentum associated with the energy of the photoelectron, $E_0 = p_0^2/2$ in the absence of the streaking field. Following Eq. (1) the momentum $\vec{p}_f(\tau)$ and the energy $E_f(\tau) = \vec{p}_f^2(\tau)/2$ in the presence of the IR field become functions of τ via $\vec{A}_{\text{IR}}(\tau)$ allowing a mapping of the photoemission time τ onto the modulation of the linear momentum $\vec{p}_f(\tau)$ or the energy, $E_f(\tau)$, of the photoelectron (see Fig. 2).

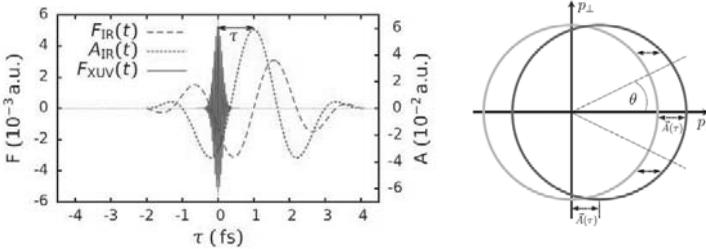


Figure 1: (left panel) Typical temporal profiles of the IR and XUV fields employed in attosecond streaking. (right panel) Visualization of the streaking principle [Eq. (1)] for an isotropic electron momentum distribution.

First proof-of-principle implementations of the streaking technique were the direct time-domain measurement of the life time of the Kr ($3d^{-1}$) hole by Auger decay of ~ 8 fs [11]

complementing equivalent spectral information, as well as the measurement of the time-dependent electric field of the IR light wave [12]. More recent and more advanced applications addressed the delayed photoemission from core levels relative to conduction band states of a tungsten surface due to the increased pathlength and inelastic scattering processes [13]. Very recently, a time delay of atomic photoemission from the 2s shell relative to the 2p shell of Neon as small as 21 attoseconds, i.e., less than one atomic time unit has been extracted [14].

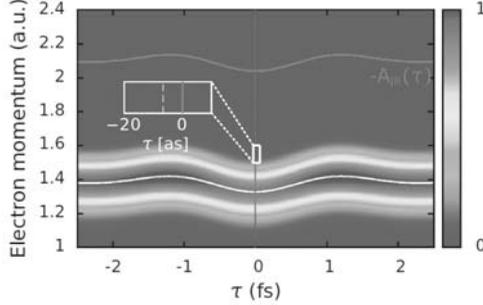


Figure 2: Simulated atomic streaking spectrogram for the fields in Fig. 1. For reference the vector potential $\vec{A}_{\text{IR}}(\tau)$ is also shown (red solid line). Comparison with the shift of the spectrogram (white line) yields the streaking time shift (see inset).

In the present communication we address the prototypical application of the streaking technique, the *attosecond chronoscopy of photoemission*, i.e., the time-resolved study of the photoelectric effect, one of the most fundamental processes in the interaction of light with matter. Time and time delay as a quantum dynamical observable was originally introduced by Eisenbud, Wigner, and Smith (EWS) [15-17] for resonant scattering. Photoemission representing a half-scattering process allows the application of this concept. The corresponding delay, t_{EWS} , can be viewed as the finite response time in the formation of the outgoing electronic wavepacket during the photoabsorption event. In this sense, photoionization is not instantaneous, but the departure of the outgoing wavepacket is temporally shifted relative to the arrival of the XUV pulse, typically by a few attoseconds [14]. We will demonstrate that t_{EWS} is an observable accessible by attosecond streaking. The key is the determination of measurement-induced time shifts due to the presence of the IR field which tends to taint the timing information [18].

We will present accurate quantum-mechanical simulations of attosecond streaking obtained by directly solving the time-dependent Schrödinger equation. We will summarize the state-of-the art in the understanding of time-resolved photoemission from atoms, molecules, and solids [1]. We first discuss *atomic one- and two-electron systems* [18-20] and address the influence of electronic correlation and long-ranged Coulomb potentials on the time-resolved photoemission processes [21]. Extension to *molecules* reveals the influence of the internal geometric structure of the ionized complex on the formation of the outgoing wavepacket [22]. Photoemission from *solid surfaces* [13,23] serves as a prime example for decoherence due to multiple scattering, connecting coherent quantum dynamics and classical transport [24,25]. The very recent extension to two-photon ionization reveals another novel observable: the time elapsed between two photoabsorption (photoemission) events [26].

Finally, we will highlight unresolved and open questions and we point to future directions aiming at the observation and control of electronic motion in more complex nanoscale structures and in condensed matter.

1. R. Pazourek, S. Nagele, J. Burgdörfer, accepted for Rev. Mod. Phys. (2015).
2. F. Krausz, M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. 81 (2009) 163.
3. T. Schultz, M. Vrakking, Attosecond and XUV Physics, Wiley-VCH, 2013.
4. Z. Chang, Fundamentals of attosecond optics, New York, CRC Press, 2011.
5. E. Constant, V. D. Taranukhin, A. Stolow, P. B. Corkum, Phys. Rev. A 56 (1997) 3870.
6. J. Itatani, F. Quéré, G. L. Yudin, M. Y. Ivanov, F. Krausz, P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 173903.
7. M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, Nature 414 (2001) 509.
8. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum, F. Krausz, Science 291 (2001) 1923.
9. R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, Nature 427 (2004) 817.
10. M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. W. Falcone, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1948.
11. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz, Nature 419 (2002) 803.

12. E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Science* 305 (2004) 1267.
13. A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, et al., *Nature* 449 (2007) 1029.
14. M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, et al., *Science* 328 (2010) 1658.
15. L. Eisenbud, Formal properties of nuclear collisions, Ph.D. thesis, Princeton University, 1948.
16. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* 98 (1955) 145.
17. F. T. Smith, *Phys. Rev.* 118 (1960) 349.
18. S. Nagele, R. Pazourek, J. Feist, K. Doblhoff-Dier, C. Lemell, K. Tókési, J. Burgdörfer, *J. Phys. B* 44 (2011) 081001.
19. S. Nagele, R. Pazourek, J. Feist, J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* 85 (2012) 033401.
20. R. Pazourek, J. Feist, S. Nagele, J. Burgdörfer, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 163001.
21. R. Pazourek, S. Nagele, J. Burgdörfer, *Faraday Discuss.* 163 (2013) 353.
22. Q.-C. Ning, L.-Y. Peng, S.-N. Song, W.-C. Jiang, S. Nagele, R. Pazourek, J. Burgdörfer, Q. Gong, *Phys. Rev. A* 90 (2014) 013423.
23. S. Neppel, R. Ernstorfer, A. L. Cavalieri, et al., *Nature* 517 (2015) 342.
24. C. Lemell, B. Solleder, K. Tókési, J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* 79 (2009) 062901.
25. C. Lemell, S. Neppel, G. Wachter, K. Tókési, R. Ernstorfer, P. Feulner, R. Kienberger, J. Burgdörfer, accepted for *Phys. Rev. B* (2015).
26. R. Pazourek, S. Nagele, J. Burgdörfer, *J. Phys. B* 48 (2015) 061002.

PROJECTILE FRAGMENT EMISSION IN THE FRAGMENTATION OF SILICON ON CARBON AND POLYETHYLENE TARGETS AT 684 A MeV

Dong-Hai Zhang^{*}, Jun-Sheng Li^{*}, S. Kodaira[#] and N. Yasuda[&]

^{*} *Institute of Modern Physics, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China*

[#] *Radiation Measurement Research Section, National Institute of Radiological Sciences, 4-9-1 Anagawa, Inage, Chiba 263-8555, Japan*

[&] *The Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Kanawa 1-2-4, Tsuruga, Fukui, 914-0055, Japan*

The emission angle and the transverse momentum distributions of projectile fragments (PFs) produced in fragmentation of silicon on carbon and polyethylene targets at 684 A MeV are measured. It is found that the average emission angle and transverse momentum increase with the decrease of the charge of PFs for the same target, and no obvious dependence of angular and transverse distribution on the mass of target nucleus is found for the same PF. The cumulated squared transverse momentum distribution of PF can be well explained by a single Rayleigh distribution. The temperature parameter of PF emission source do not depend on the size of PF and mass of target for PF with charge $5 < Z < 14$.

**РАВНОВЕСНАЯ ТОЛЩИНА УГЛЕРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
С ПУЧКАМИ АЗОТА И НЕОНА
EQUILIBRIUM THICKNESS OF CARBON INTERACTING WITH
NITROGEN AND NEON BEAMS**

Ю.А.Белкова, Н.В.Новиков, Я.А.Теплова
Yu. A. Belkova, N.V. Novikov, Ya A. Teplova

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына,
Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
119992 Москва, Россия, teplova@anna19.sinp.msu.ru

A method, proposed for theoretical description of ion penetration through solid matter, allows to calculate equilibrium and preequilibrium charge distributions of ions. This method is based on empirical evaluation of charge-exchange cross sections, taking density effect into account. For nitrogen and neon ions, passing through carbon films we calculate the value of target thickness where equilibrium charge distribution is reached. The calculation results are compared with experimental data.

Предложен теоретический метод описания процессов, возникающих при прохождении ионов через твердое вещество, который позволяет получить равновесные и неравновесные зарядовые распределения ионов, а также оценить величину равновесной толщины мишени T , после прохождения которой в результате процессов перезарядки устанавливается зарядовое равновесие. Метод основан на эмпирической оценке сечений перезарядки с учетом эффекта плотности вещества мишени [1].

Зарядовый состав ионного пучка, проходящего слой вещества толщиной t , описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\Phi_q(t)}{dt} = \sum_k \Phi_k(t) \sigma_{kq} - \Phi_q(t) \sum_k \sigma_{qk}, \quad \sum_q \Phi_q(t) = 1, \quad (1)$$

где $\Phi_q(t)$ - неравновесные зарядовые фракции, σ_{qk} - сечения перезарядки. При $t \geq T$ устанавливается зарядовое равновесие. Величины зарядовых фракций становятся постоянными. Средний заряд $\bar{Q}(t)$ и ширина зарядового распределения $D(t)$, описываются как

$$\bar{Q}(t) = \sum_q q \Phi_q(t); \quad [D(t)]^2 = \sum_q [q - \bar{Q}(t)]^2 \Phi_q(t), \quad (2)$$

и при $t \rightarrow T$ достигают своих равновесных значений \bar{q} и d соответственно [2].

При наличии только двух зарядовых фракций в пучке ионов возможно аналитическое решение системы (1) [3]

$$\bar{Q}(t) = \bar{q} + (q_0 - \bar{q}) \cdot \exp[-\beta t]. \quad (3)$$

где q_0 – начальный заряд иона. Один из методов определения равновесной толщины мишени T состоит в том, чтобы найти толщину t , при которой $\bar{Q}(t)$ будет мало отличаться от \bar{q} . Можно считать равновесие установившимся при условии отклонения среднего заряда от \bar{q} не более, чем на 3% [4], тогда:

$$\left| \bar{Q}(t) - \bar{q} \right| / \bar{q} = 0.03 \quad \text{при} \quad t = T_q, \quad (4)$$

и равновесную толщину мишени T_q можно определить из соотношения

$$\dot{Q}_q = \frac{1}{\beta} \ln \left| \frac{q_0 - \bar{q}}{0.03 \bar{q}} \right|. \quad (5)$$

Ранее было показано, что выражения (3) и (5) можно использовать для оценок T_q при наличии в пучке ионов трех и четырех зарядовых компонент [5]. В этом случае коэффициент β будет зависеть не только от сечений перезарядки, но и от q_0 .

Аналогично (4) можно записать равновесную толщину зарядового распределения по отклонению параметра $D(t)$ от равновесного значения d :

$$\left| D(t) - d \right| / d = 0.03 \quad \text{при} \quad t = T_d. \quad (6)$$

Результаты расчетов среднего неравновесного заряда ионов неона с q_0 от 6 до 10 в углеродной мишени представлены на рис.1 наряду с экспериментальными данными, полученными на основе [6]. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что предложенный метод позволяет качественно верно описать зависимость средних зарядов ионов от толщины мишени. В итоге, отклонение $\bar{Q}(t)$ от экспериментальных данных не превысит 5%. При увеличении энергии ионов зарядовое равновесие наступает существенно медленнее. Различный характер поведения кривых для $q_0 > \bar{q}$ и $q_0 < \bar{q}$ объясняется тем, что в первом случае ион для достижения зарядового равновесия

теряет свои электроны, а во втором – захватывает. Эта особенность сильнее всего проявляется для зарядовой компоненты с $q_0=Z$, поскольку сечение потери электрона из K -оболочки ионов Ne^{q+} ($q \geq 8$) значительно меньше сечения потери электрона из L -оболочки Ne^{q+} ($q < 8$).

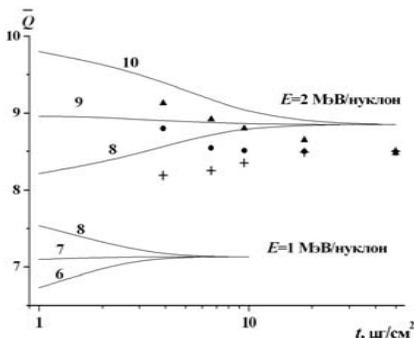


Рис.1. Неравновесный средний заряд ионов Ne^{q+} с энергией 1 и 2 МэВ/нуклон в зависимости от толщины мишени. Сплошные линии – результаты расчетов в приближении (3) с сечениями перезарядки, определенными согласно методу [1]. Значения q_0 указаны цифрами возле линий. Символы – экспериментальные данные [6], (+) - $q_0=8$, (●) - $q_0=9$, (▲) - $q_0=10$.

Указанные особенности установления среднего равновесного заряда отмечаются и для ионов азота [4]. На рис.2 представлены результаты расчетов равновесной толщины T_q углеродной мишени в зависимости от q_0 для ионов N^{q+} и Ne^{q+} . Анализ показывает, что при прохождении через твердое вещество зарядовое равновесие для ионов с $q_0 > \bar{q}$ наступает медленнее, чем для ионов с $q_0 < \bar{q}$.

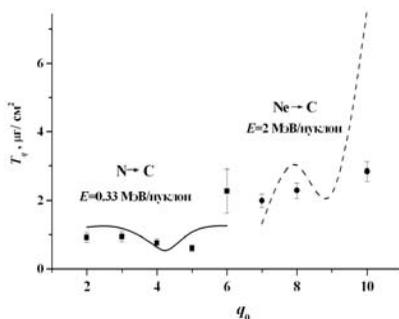


Рис.2. Равновесная толщина углеродной мишени для ионов N^{q+} и Ne^{q+} в зависимости от начального заряда иона. Кривые – результаты расчетов (5), символы – экспериментальные данные (■) [4] и (●) [6].

Соотношение между T_q и T_d определяет последовательность установления зарядового равновесия. В качестве примера на рис.3 приведены результаты расчетов этих величин для ионов Ne^{9+} в углероде. В области энергии, где $T_d < T_q$ ($E < 1.5$ МэВ/нуклон и $E > 2.8$ МэВ/нуклон), ширина неравновесного зарядового распределения $D(t)$ сначала увеличивается и при $t=T_d$ (6) достигнет d . Затем с увеличением t продолжается изменение $\bar{Q}(t)$ до тех пор, пока при $t=T_q$ (4) величина $\bar{Q}(t)$ не достигнет \bar{q} . В области энергии $1.5 \leq E \leq 2.8$ МэВ/нуклон, где $T_d > T_q$, последовательность изменяется. Сначала величина $\bar{Q}(t)$ достигает своего равновесного значения \bar{q} (4) при $t=T_q$, а потом устанавливается равновесное зарядовое распределение при $t=T_d$ (6). Особенность в расчетах T_q наблюдается при $E \approx 2.2$ МэВ/нуклон, поскольку $q_0 \approx \bar{q}$, и при установлении равновесного зарядового распределения в величина среднего заряда не изменяется, а увеличивается только ширина $D(t)$.

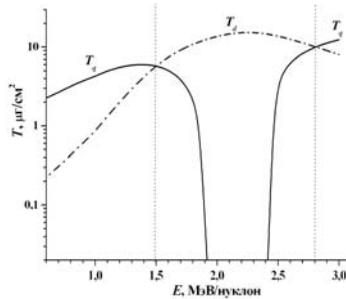


Рис.3 Равновесная толщина углеродной мишени для ионов Ne^{9+} в зависимости от энергии ионов. Результаты расчетов на основе решения системы (1): T_q (4) и T_d (6).

Проведенный анализ изменения зарядовых распределений и среднего заряда в пучке ионов азота и неона в зависимости от толщины мишени позволил оценить равновесную толщину, необходимую для формирования зарядового равновесия. Предложенный метод оценки равновесной толщины в широком диапазоне энергии иона полезен, поскольку параметры торможения ионов в тонких пленках могут существенно отличаться от равновесных, а экспериментальные данные о неравновесных зарядах ионов ограничены.

1. N. V. Novikov, Ya. A. Teplova, Phys. Lett. A 378 (2014) 1286.
2. V. P. Zaikov, E.A. Kralkina et al, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 5 (1984) 10.
3. Аллисон С., Гарсия-Муньос М. Захват и потеря электрона при высоких энергиях. С.624-678. В кн. Атомные и молекулярные процессы. Под ред. Д.Бейтса. 1964. М. Мир.
4. V. P. Zaikov, E. A. Kralkina et al, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 17 (1986) 97.
5. Yu. A. Belkova, Ya. A. Teplova, Radiation Effects, 168 (2013) 365.
6. A. Blazevic, H.G. Bohlen, W. Oertzen, Phys. Rev. A. 61 (2000) 032901.

ФОКУСИРОВКА ПРИ РАССЕЯНИИ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ FOCUSING OF PARTICLES SCATTERED AT A SOLID SURFACE

П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин

P.Yu. Babenko, A.N. Zinoviev, A.P. Shergin

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, С.-Петербург, Россия, e-mail: babenko@npd.ioffe.ru

The goal of this work was modeling focusing effects in argon atom scattering at the aluminum and germanium surfaces at glancing angles of 1 to 6°. It has been shown that at angles of incidence less than 5°, the reflection coefficient is close to 100%, and the angular distribution is strongly compressed due to the effects of surface channeling and scattering by atomic chains. The simulation results are in good agreement with experiment and allow obtaining a very precise value of the thermal vibrations amplitude of the surface atoms that is $0.123 \pm 0.007 \text{ \AA}$.

Целью настоящей работы является исследование применимости разработанной нами программы [1] для описания одного из интереснейших явлений, связанных с многократным рассеянием атомов от поверхности, а именно, эффекта ионной фокусировки.

При рассеянии ионов на поверхности монокристалла, если пучок падающих ионов ориентирован по отношению к атомной цепочке определенным образом, имеет место захват частиц в поверхностный полуканал (поверхностное каналирование). Поток рассеянных ионов может быть сжат в пространстве значительно сильнее, чем при произвольной ориентации пучка относительно кристаллической мишени. Эффект сжатия потока рассеянных частиц при рассеянии ионов монокристаллами наблюдался в работе [2] и получил название эффекта ионной фокусировки. Данное явление используется для изучения поверхностных структур, возбужденных состояний, эффектов зарядового обмена и поверхностного магнетизма.

В настоящей работе в основу моделирования ионного рассеяния поверхностью кристалла положена программа, рассматривающая последовательность бинарных соударений частиц в веществе [1]. Применялся потенциал, предложенный в работе [3], наилучшим образом описывающий экспериментальные данные о рассеянии частиц.

По определению коэффициент отражения частиц $R_N = N_{bs}/N_p$ (где N_p - число налетающих частиц, а N_{bs} - число рассеянных частиц) представляет собой вероятность того, что налетающая частица будет рассеяна твердым телом ($0 \leq R_N \leq 1$).

В качестве иллюстрации работоспособности предложенной программы расчета на рис. 1 приведены зависимости коэффициента отражения частиц R_N от угла падения атомов Ag на мишени из Al и Ge. Кривые 1-3 рассчитаны по нашей программе для кристаллических мишеней, а линии 4, 5 – по программе SRIM-2013 [4] для аналогичных аморфных мишеней. Как видно из рисунка, для кристаллических мишеней и углов падения $\alpha \leq 5^\circ$ коэффициент отражения частиц R_N близок к единице, т.е. ярко выражен эффект ионной фокусировки. Расчет показывает, что для аморфных мишеней эффект ионной фокусировки отсутствует.

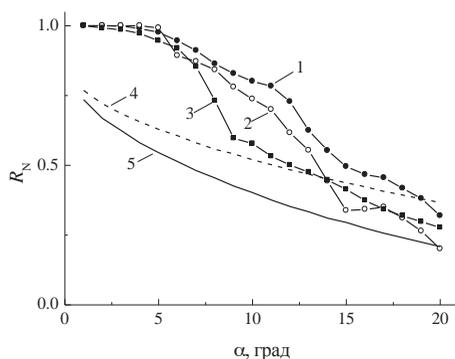


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения частиц R_N от угла падения α при бомбардировке пучком Ag с энергией 5 кэВ мишеней из Al и Ge. Кривые: 1 – мишень Al(110), 2 – мишень Al(001), 3 – мишень Ge(100), 4 – мишень Ge (аморфная), 5 – мишень Al (аморфная).

На рис. 2а показано распределение интенсивности рассеянных атомов Ag в зависимости от азимутального угла рассеяния φ . Наблюдается хорошее согласие с экспериментом [5]. Из рисунка видно, что азимутальные углы рассеяния лежат в очень узком диапазоне $\pm 1.5^\circ$. Зависимость угла φ от прицельного параметра u , отсчитываемого в направлении перпендикулярно атомной цепочки, имеет максимумы при углах $\varphi_r = \pm 1.32^\circ$. Это приводит к появлению пиков, связанных с эффектом "радуги" при рассеянии. При классическом рассмотрении рассеяние на угол, больший φ_r , не происходит. Вследствие тепловых колебаний атомов мишени имеет место "размытие" радужного максимума, что позволяет из эксперимента с высокой точностью определить амплитуду тепловых колебаний в направлении вдоль поверхности. В нашем случае она

составила $0.123 \pm 0.007 \text{ \AA}$ и хорошо совпадает с данными работы [6], где получено значение $0.110 \pm 0.006 \text{ \AA}$ для колебаний в массиве мишени.

На рис. 2б приведено распределение интенсивности рассеянных атомов Ag в зависимости от угла рассеяния θ . Видно, что мы имеем дело со случаем, близким к зеркальному отражению. Расчетное распределение имеет схожую ширину, но ассиметрично и несколько смещено вправо. Ширина распределения на полувысоте $\sim 0.65^\circ$, т.е. по углу рассеяния также имеет место фокусировка частиц. Это связано с тем, при меньших углах имеет место блокировка рассеяния при отлете частиц и угол рассеяния слабо зависит от значения прицельного параметра x в направлении вдоль атомной цепочки. Угловое распределение также размыто вследствие тепловых колебаний. В данном случае основной вклад вносят колебания в направлении, перпендикулярном поверхности. Полученное нами значение амплитуды колебаний составляет $0.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$, что несколько больше данных для первого слоя из работы [6] – $0.146 \pm 0.006 \text{ \AA}$.

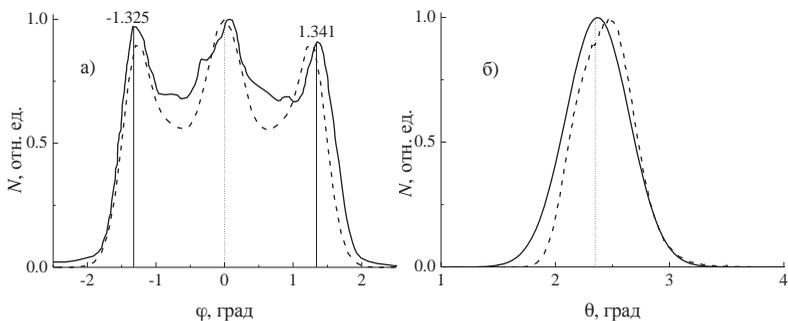


Рис. 2. Распределение интенсивности рассеянных атомов Ag в зависимости от азимутального угла рассеяния – рис. 2а и от угла рассеяния – рис. 2б. Бомбардирующие атомы Ag с энергией 10 кэВ падают на мишень из Al(111) вдоль оси $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ с углом падения 2.35° . Сплошная линия – экспериментальные данные работы [5]. Пунктирная линия – наш расчет. Углы радужного рассеяния показаны на рис. 2а сплошными вертикальными линиями. Угол падения показан на рис. 2б вертикальной линией.

Распределения интенсивностей рассеянных частиц в зависимости от азимутального угла для различных углов падения бомбардирующего пучка $\alpha = 1 + 6^\circ$ показаны на рис. 3а. Видно, что для угла падения $\alpha = 1^\circ$ распределение имеет два максимума, соответствующие радужным углам рассеяния и провал интенсивности в центре. Также наблюдается резкий спад интенсивности по краям справа и слева. С увеличением угла падения начинает проявляться максимум в центре, для угла $\alpha = 3^\circ$ он

доминирует. При последующем увеличении угла падения пучка мы имеем плоскую вершину распределения и наклонные края.

На рис. 3б представлены распределения интенсивности рассеянных атомов в зависимости от угла рассеяния для шести углов падения пучка на мишень. Из рисунка видно, что для углов падения $\alpha=1+3^\circ$ распределение очень узкое, а далее с ростом угла падения становится шире с затянутым правым краем.

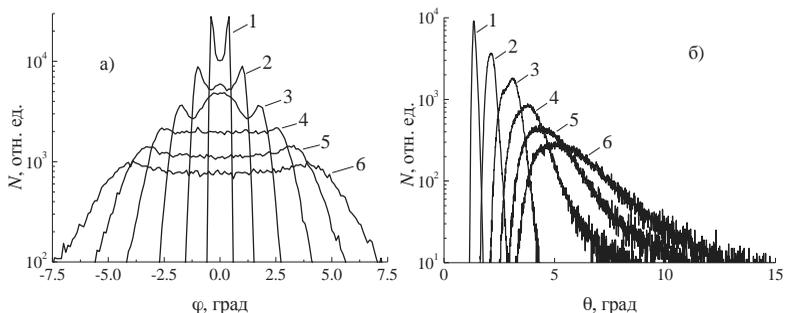


Рис. 3. Распределение интенсивности рассеянных атомов Ag в зависимости от азимутального угла рассеяния – рис. 3а и от угла рассеяния – рис. 3б. Бомбардирующие атомы Ag с энергией 10 кэВ падают на мишень из Al(111) вдоль оси $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ с углами падения $1+6^\circ$ (углы показаны рядом с соответствующими кривыми). Результаты получены с помощью нашей программы.

Таким образом, расчеты демонстрируют применимость нашей модели [1] для описания эффекта ионной фокусировки. Наблюдается хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными в тех случаях, когда сравнение возможно.

1. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин, Поверхность №6 (2014) 41.
2. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Rad. Eff. 23 (1974) 215.
- E.S. Машкова, В.А. Молчанов, Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел, М: Атомиздат, 1980.
3. А.Н. Зиновьев, Поверхность №5 (2008) 38.
4. J.F. Ziegler, J. P. Biersack, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org>
5. P. Tiwald, A. Schüller, H. Winter, K. Tökesi, F. Aigner, S. Gräfe, C. Lemell, J. Burgdörfer, Phys. Rev. B 82 (2010) 125453.
6. H. Gobel, P. von Blanckenhagen, Phys. Rev. B 47 (1993) 2378.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ И РАССЕЙЯНИЯ ЛЬДА ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ Н⁺, О⁺ ДЛЯ УСЛОВИЙ
ПОВЕРХНОСТИ ЛУНЫ И СПУТНИКОВ ЮПИТЕРА**
**MODELING OF ICE SPUTTERING AND SCATTERING BY THE Н⁺,
О⁺ IONS FOR THE CONDITIONS OF THE MOON AND JUPITER'S
MOONS SURFACES**

В.С.Бронский¹, С.Н. Шилобреева¹, В.И. Шематович², А.В. Хохлов³, S. Barabash⁴,
M. Wieser⁴.

V.S.Bronsky¹, S.N. Shilobreeva¹, V.I. Shematovich², A.V. Khokhlov³, S. Barabash⁴, M. Wieser⁴.

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ) РАН,
Москва, Россия, vbronsky@gmail.com.

²Институт астрономии (ИНАСАН) РАН, Москва, Россия;

³Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН,
Москва, Россия

⁴Swedish Institute of Space Physics, Kiruna, Sweden

Using computer modeling a statistical analysis of the ice sputtering models [1-3] was conducted. The sputtering coefficients for the water ice at the temperature -125°C and pressure 10⁻⁷ hPa by protons in the energy range from few eV to 10 keV were calculated and compared with measurements. Also, the energy spectra of the scattered and sputtered H₂O, H, and O by the incident Н⁺ and О⁺ in the energy range 0.1 -10 keV were modeled and compared with the measurements.

Перераспределение атомов и молекул на поверхности космических тел, облучаемых потоками ионов, электронов или фотонов, может происходить в результате многих процессов, таких как физическая и химическая адсорбция, десорбция, диффузия, распыление, радиолит и др. Одним из основных процессов изменения поверхностей небесных тел Солнечной системы, включая спутники планет-гигантов, Луну, ледяные объекты пояса Койпера и облака Оорта, является радиолит [1]. В тоже время, важнейшими процессами радиолита ледяных поверхностей небесных тел являются процессы распыления и рассеяния ледяной поверхности плазмой из магнитосферы и/или солнечным ветром [2-3].

С помощью компьютерного моделирования проведен статистический анализ существующих моделей [4-6] для расчета коэффициентов распыления льда под воздействием протонов в приложении к Луне и спутникам Юпитера, а также получены численные значения коэффициентов распыления молекул Н₂О, атомов Н и О в широком диапазоне энергии (20 эВ – 100 кэВ) воздействующего и она.

Рассчитаны коэффициенты распыления водяного льда ($T = -125$ С, давление = 10^{-7} гПа) под воздействием протонов в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ и проведена верификация полученных результатов с экспериментальными данными[6]. Показано, что максимальный коэффициент распыления равен 0.9 H_2O /ион при энергии налетающих ионов H^+ 200 эВ. Моделирование зависимости коэффициентов распыления молекул H_2O от температуры ледовой поверхности показало, что в интервале температур 40-100К вариации величины коэффициента распыления отсутствуют в пределах погрешности расчетов. С ростом температуры поверхности увеличивается и коэффициент распыления. В максимуме распределения при $T = 40-100$ К коэффициент распыления $Y_{H_2O}(E = 200 \text{ эВ}) = 0.9 H_2O$ /ион, при $T = 200$ К – 1.1 H_2O /ион. Рассчитанные соотношения коэффициентов распыления изотопов H, D и $^{18}O, ^{16}O$ с поверхности для спутников Юпитера (Европа, Ганимед, Каллисто) под воздействием ионов H^+ в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ равны $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ и $0.18 \pm 0,03$ соответственно. Полученные соотношения отличаются от исходных изотопных на поверхности спутников Юпитера[7]. Установлено, что это отличие значимое и может приводить к перераспределению изотопов на поверхности спутников Юпитера.

Разработана модель перераспределения изотопов водорода (H, D) и кислорода ($^{18}O, ^{16}O$) во времени в процессе распыления поверхностей спутников Юпитера под воздействием протонов в зависимости от их плотности потока[8]. Это позволило проследить динамику формирования и изменения изотопного состава ледяных поверхностей. Показано, что изменение изотопного соотношения D/H на поверхности спутников Юпитера зависит от величины плотности потока облучающих ионов.

Проведено моделирование спектра распыленных молекул H_2O , атомов H и O в диапазоне энергий 0.1-10 кэВ налетающих ионов H^+ и O^+ , а также рассеянных атомов H . Рассчитаны коэффициенты рассеяния ($k_H = 0.14$) и распыления ($k_H = 0.11$) для «лунного» случая ($E(H^+) = 1$ кэВ, $T = -125$ С, давление = 10^{-7} гПа) и проведена верификация полученных результатов с экспериментальными данными (рис. 1а,б)[9]. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования изменения состава экзосферы спутников Юпитера и Луны в процессе распыления и рассеяния.

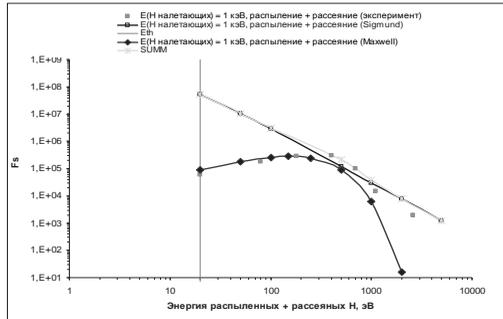


Рис.1а Энергия распыленных и рассеянных H, с поверхности водяного льда ($T = -125$ С, давление = 10^{-7} гПа) под воздействием ионов H^+ с энергией 1 кэВ («лунный» случай). Расчеты проведены по Sigmund и Maxwell, также приведена их сумма (SUMM). E_{th} – пороговая энергия распыления.

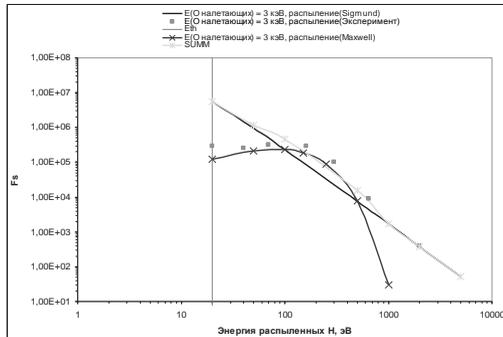


Рис.1б Энергия распыленных H, с поверхности водяного льда ($T = -125$ С, давление = 10^{-7} гПа) под воздействием ионов O^+ с энергией 3 кэВ. Расчеты сделаны по Sigmund и Maxwell, также приведена их сумма (SUMM). E_{th} – пороговая энергия распыления.

1. Johnson R.E. The magnetospheric plasma-driven evolution of satellite atmospheres // *Astrophys. J.* 2004 V. **609**. P. 99-102
2. Sieveka E., Johnson R.E. Thermal- and plasma-induced molecular redistribution on the icy satellites // *Icarus*. 1982. V. **51**. P. 528–548.
3. Johnson R.E., Fama M., Liu M., Baragiola R.A., Sittler E.C. Jr., Smith H.T. Sputtering of ice grains and icy satellites in Saturn’s inner magnetosphere // *Planet Space Sci.* 2008. V. **56**. P. 1238–1243.
4. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // *Phys. Rev.* 1969. V. **84**. P. 383-416.
5. Yamamura Y., Matsunami J., Itoh N. Radiation effects and defects in solids // *Rad. Eff.* 1983. V. **71**. P. 65.

3. *Fama M., Shi J., Baragiola R.A.* Sputtering of ice by low-energy ions // *Surf. Sci.* 2008. V. **602**. P. 156–161.
6. *Baragiola R.A., Vidal R.A., Svendsen W., Schou J., Shi M., Bahr D.A., Atteberry C.L.* Sputtering of water ice // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2003. V. **209** P. 294–303.
7. *Кусков О. Л., Дорофеева В. А., Кронрод В. А., Макалкин А. Б.* Системы Юпитера и Сатурна: Формирование, состав и внутреннее строение // 2009. М. ЛКИ. С. 478. ISBN. 9785382009865.
8. *Бронский В.С., Шилобреева С.Н., Шематович В.И., Хохлов А.В.* Моделирование распыления ледяных поверхностей под воздействием ионов H⁺: перераспределение изотопов H и O в приложении к спутникам Юпитера. // *Астр. Вестник.* 2015. №3
9. *M. Wieser and S. Barabash.* Private communication.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И
ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ УРАНА В КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЯХ**
**INFLUENCE OF ION BOMBARDMENT ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND
THE VALENCE STATES OF URANIUM IN OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

А.М.Ионов¹, Р.Н.Можиль^{1,2}, А.Ф.Редькин³, С.Г.Протасова¹, Н.С.Воробьева^{1,4}
Andrey M. Ionov¹, Rais N. Mozhchil^{1,2}, Alexander F. Redkin¹, Svetlana G. Protasova¹,
Natalie S. Vorobyova^{1,3}

¹- *Институт Физики Твердого Тела РАН, Черноголовка, Московская область, Россия.*

²- *Национальный Исследовательский Ядерный Университет Московский Инженерно-Физический институт, Москва, Россия.*

³- *Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия.*

⁴- *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия.*

The valence states and electronic structure of uranium compounds UO_2 , U_3O_8 , UO_3 and U-pyrochlore as grown and ion-sputtered surfaces were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). It was observed that the ion beam used in XPS analysis have caused partial reduction of U^{6+} and U^{5+} to U^{4+} at the surfaces. For tetravalent compounds of U 4f XPS spectra did not show any observable changes. The results of electron structure evolution under ion beam and annealing are presented and discussed.

Исследования электронной структуры, элементного состава и валентного состояния элементов, проводимые методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)) представляют фундаментальный интерес с точки зрения изучения физико-химических свойств соединений, минералов, сплавов и тд. Исследования проводятся в сверхвысоком вакууме и поэтому после введения образцов на поверхности присутствуют загрязнения, которые могут исказить реальную электронную структуру поверхности. Как правило, поверхность очищают в вакууме нагревом, механически или (чаще всего) методом ионной бомбардировки. Следует отметить, что под воздействием ионного пучка может происходить частичное разрушение или восстановление соединений, что искажает электронную структуру и реальные валентные состояния составляющих соединение элементов. В связи с этим, представляло несомненный интерес выяснение влияния процессов очистки поверхности с помощью ионной бомбардировки на электронную структуру соединений с переменной валентностью. Для экспериментов были выбраны образцы оксидных соединений урана с различной валентностью. Проводились исследования образцов введенных с воздуха, после ионного травления и последующей обработке в кислородной атмосфере.

Существует ряд работ, посвященных изучению валентности в оксидных соединениях урана [1-3]. Например, в работе А.Ф.Редькина [1] определена преобладающая форма урана в пирохлоре. Так же было показано, что разница энергий

связей между основным фотоэлектронным пиком урана и его спутниками может быть использована как индикатор оксидного состояния урана. Исследования валентных состояний показали, что при очистке поверхности ионной бомбардировкой может возникать частичное восстановление образца.

Образцы для исследований методом фотоэлектронной спектроскопии приготавливались методом механического впрессовывания на подложки Ag, а также закреплением на двустороннем проводящем скотче. Фотоэлектронные спектры снимались на электронном спектрометре "KRATOS AXIS ULTRA DLD". Эксперименты по исследованию поверхности оксидных соединений урана проводились в сверхвысоком вакууме $5 \cdot 10^{-10}$ - $3 \cdot 10^{-9}$ торр (AlK $_{\alpha}$ (mono) 1486,69 эВ, энергетическое разрешение 0,48 эВ). Энергии связи калибровались по линии Ag 3d $_{5/2}$ и C1s. Дополнительная очистка поверхности соединений проводилась ионной бомбардировкой поверхности ионами аргона, энергия 4 кэВ, типичное время обработки 5 минут (удалялся слой около 100 нм). В качестве исследуемых образцов использовались оксидные соединения U $_3$ O $_8$, U $_3$ O $_7$, UO $_{2,68}$, природный оксид, UO $_2$. Для минимизации явлений зарядки на высокоомных образцах эксперименты проводились при включенном нейтрализаторе зарядки. На образцах, введенных с воздуха, как правило, присутствуют существенные поверхностные углеродные и кислородные загрязнения (рис.1).

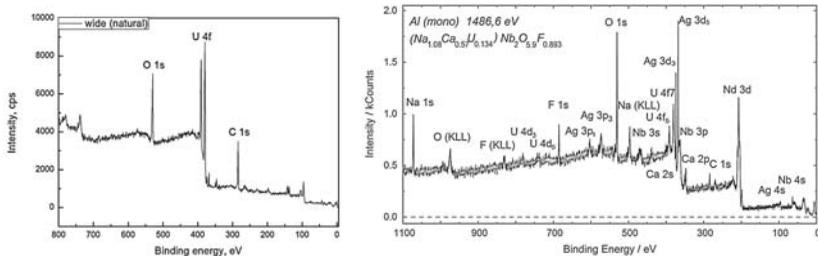


Рис.1 Обзорные РФЭС спектры пирохлора и оксида урана, с поверхностными загрязнениями.

Предварительные исследования показали, что ионное травление может приводить к изменению валентного состояния для некоторых высших оксидов урана. На рис.2-3 представлены спектры U4f состояний U $_3$ O $_8$, сразу после ввода в аналитическую камеру и после ионного травления оксида, предпринятого с целью очистки поверхности от загрязнений. Видно, что ионная бомбардировка приводит к частичному восстановлению U $_3$ O $_8$ (исчезает пик состояний U с валентностью 6+, остается пик U $^{5+}$ состояний и возрастает пик U $^{4+}$ состояний).

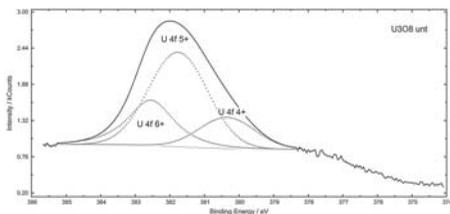


Рис. 2 Образец U_3O_8 введенный с воздуха.

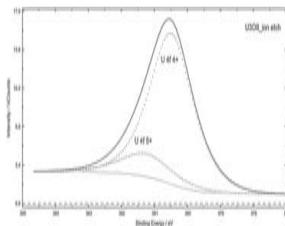


Рис. 3 Образец U_3O_8 после ионного травления.

Аналогичные результаты по частичному восстановлению высших оксидов урана были получены при ионной бомбардировке природного оксида урана, $UO_{2.68}$, UO_3 , U_3O_7 . Исследования влияния ионной бомбардировки на электронную структуру четырехвалентных оксидных соединений урана (UO_2 , $Na_{1.08}Ca_{0.57}U_{0.134}Nb_{2.05}F_{0.983}$) показало отсутствие заметных изменений $U4f$ состояний.

Представляло интерес исследование возможности восстановления первоначальной электронной структуры оксидов урана. В связи с этим была сконструирована печь для нагрева, встроенная в камеру быстрого ввода спектрометра, которая позволяла нагревать образцы до $500^{\circ}C$ (при различных давлениях кислорода) и переносить «in situ» в камеру анализа.

Были проведены эксперименты по отжигу оксидов урана ($T=500^{\circ}C$, $p=300-400$ Torr, $t=2ч$) после ионной бомбардировки. Как видно из рис.4-11 ионное травление U_3O_7 приводит к частичному восстановлению соединения и появлению спутников $U4f$ состояний, характерных для U^{4+} . Отжиг образцов в кислороде приводит к частичному исчезновению спутников четырехвалентного урана и восстановлению исходной электронной структуры $4f$ состояний. Повторная ионная бомбардировка подтверждает частичное восстановление до четырехвалентного состояния U . Аналогичные результаты были получены для других высших оксидов урана.

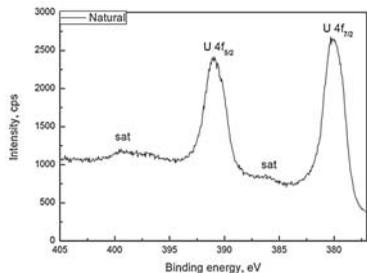


Рис.4 Природный оксид урана введенный с воздуха.

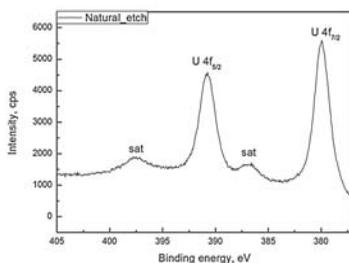


Рис.5 Природный оксид после ионного травления.

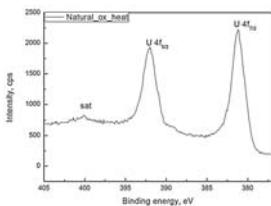


Рис.6 Природный оксид отожжённый в кислороде.

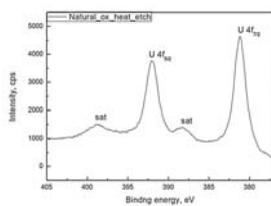


Рис.7 Природный оксид повторно травленный после отжига в кислороде.

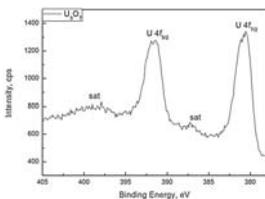


Рис.8 U₃O₇ введенный с воздуха.

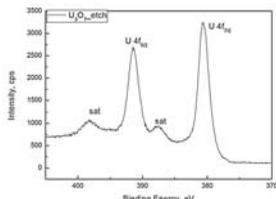


Рис.9 U₃O₇ после ионного травления.

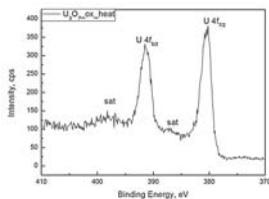


Рис.10 U₃O₇ отожжённый в кислороде.

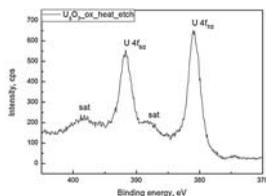


Рис.11 U₃O₇ повторно травленный после отжига в кислороде.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ионная бомбардировка (Ar^+) приводит к частичному восстановлению высших оксидных соединений урана и изменением электронной структуры, характерной для соединений U^{4+} . Структура четырехвалентных соединений урана (UO_2 , $Na_{1.08}Ca_{0.57}U_{0.134}Nb_{2.05}F_{0.983}$) не претерпевала заметных изменений. Отжиг в кислородной атмосфере при температуре $500^{\circ}C$ приводил к частичному восстановлению электронной структуры высших оксидов урана (U_3O_8 , U_3O_7 , UO_3).

1. Alexander F. Redkin, Andrey M. Ionov, Natalie P. Kotova N. P., Hydrothermal synthesis and properties of pyrochlores, Physics and Chemistry of Minerals, Springer, V.40, 2013
2. Teterin YA, Kulakov VM, Baev AS, Nevzorov NB, Melnikov IV, Streltsov VA, Mashirov LG, Suglobov DN, Zelenkov AG (1981) A Study of synthetic and natural uranium oxides by X-ray photoelectron spectroscopy. Phys Chem Mineral 7: 151-158
3. Colella M, Lumpkin GR, Zhang Z, Buck EC, Smith KL (2005) Determination of the uranium valence state in the brannerite structure using EELS, XPS, and EDX. Phys Chem Minerals 32: 52-64

**ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В
ВОЛЬФРАМЕ**
**DEUTERIUM THERMAL DESORPTION FROM RADIATION DEFECTS IN
TUNGSTEN**

С.А. Рябцев, Ю.М. Гаспарян, М.С. Зибров, А.А. Писарев
S.A. Ryabtsev, Yu. M. Gasparyan, M.S. Zibrov, A.A. Pisarev

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (Московский инженерно-физический институт), Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Россия

Detrapping of deuterium ions from point defects created by pre-irradiation in polycrystalline tungsten has been studied by thermal desorption spectroscopy. Different fluences and ion energies were used to investigate various types of defects. The heating rate β was also varied in different experiments in the range of 0.15-4 K/s to determine detrapping energies from the shift of peak positions.

Изучение поведения изотопов водорода представляет большой интерес в связи с разработкой термоядерных реакторов. Известно, что одной из проблем с точки зрения безопасности в ITER является накопление радиоактивного трития в обращенных к плазме материалах. Предполагается, что вольфрам будет использован в качестве обращенного к плазме материала в диверторной области, чему способствуют такие его свойства, как высокая температура плавления, хорошая теплопроводность и низкий коэффициент распыления [1]. Вольфрам также имеет низкую растворимость по отношению к водороду, однако значительное количество изотопов водорода может удерживаться в радиационных дефектах кристаллической решетки. В связи с этим, важной задачей является определение параметров взаимодействия водорода с дефектами. Часто для подобных целей используется метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

На сегодняшний день имеется ряд данных, касающихся удержания изотопов водорода в вольфраме, однако некоторые фундаментальные его аспекты до сих пор не изучены. В частности, даже для вакансий данные по энергии выхода водорода из ловушки в вольфраме заметно различаются у разных авторов (от 1,34 до 1,55 эВ) [2-4]. Данные значения были получены с помощью подгонки расчетных спектров термодесорбции дейтерия из вольфрама под экспериментальные. Однако, можно показать, что, в случае высокой скорости рекомбинации дейтерия на поверхности металла, становится возможным определение энергии выхода дейтерия из дефектов по смещению положения максимума десорбции T_m в серии экспериментов с различными

скоростями нагрева образца β [5]. Тогда энергия выхода E_{dt} определяется следующим выражением:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \frac{kA}{E_{dt}} - \frac{E_{dt}}{k} \frac{1}{T_m} \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, A – константа.

Описанный выше метод применялся в данной работе для определения энергии выхода дейтерия из дефектов в вольфраме. Для этого было проведено несколько серий экспериментов по термодесорбции дейтерия из вольфрама с разными скоростями нагрева.

Эксперименты проводились на установке «МЕДИОН» (НИЯУ МИФИ). В качестве образца использовалась поликристаллическая вольфрамовая фольга толщиной 25 мкм, отожженная в вакууме при температуре 1800 К в течение 30 минут с целью минимизации содержания в ней производственных дефектов. Для создания точечных дефектов в образце использовался масс-сепарированный пучок ионов D^+ с энергией 10 кэВ, облучение проводилось до дозы 3×10^{19} D/m². Дальнейшая процедура отличалась для разных серий экспериментов. В одной из серий после предварительного («повреждающего») облучения образец подвергался нагреву до 550 К с последующей выдержкой при этой температуре в течение пяти минут для удаления захваченного дейтерия. Предполагается, что при данной температуре объединение вакансий в кластеры мало, т.е. в образце присутствуют преимущественно точечные радиационные дефекты [2]. В другой серии экспериментов образец нагревался и экспонировался при температуре 800 К для того, чтобы обеспечить кластеризацию дефектов.

После удаления захваченного в результате повреждающего облучения дейтерия производилось т. н. «наполняющее» облучение. Для этого образец облучался масс-сепарированным пучком ионов D_3^+ с энергией 2 кэВ до дозы 1×10^{19} D/m². Так как энергия ионов составляла 0,67 кэВ/D, что ниже порога образования пар Френкеля в вольфраме, можно ожидать, что в процессе наполняющего облучения новые дефекты в образце не создавались. После наполнения образца дейтерием проводился ТДС с различными скоростями нагрева: от 0,15 К/с до 4 К/с. Вся вышеописанная процедура проводилась в одной камере в сверхвысоком вакууме (10^{-9} мбар), без выноса образца на атмосферу. Таким образом, можно считать, что поверхность образца оставалась чистой в ходе всех экспериментов.

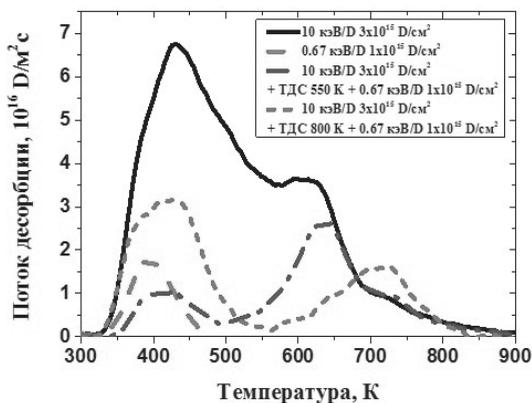


Рис. 1. Спектры ТДС дейтерия из вольфрама, облученного в различных условиях.

Из представленных на рис. 1 спектров видно, что в случае облучения отожженного вольфрамового образца ионами с энергией 0,67 кэВ/D, на ТДС спектре (широкая пунктирная линия) присутствует единственный пик при температуре порядка 400 К, соответствующий выходу дейтерия из естественных дефектов (дислокаций, границ зерен) в объеме образца или из центров захвата на поверхности. При облучении отожженного образца 10 кэВ/D ионами, на ТДС спектре (сплошная линия) превалирует первый пик, однако видно также плечо при температуре около 650 К, отвечающее выходу дейтерия из созданных в процессе облучения точечных дефектов, а также плечо при 720 К, которое может соответствовать выходу дейтерия из вакансионных кластеров. Остальные два спектра отвечают процедурам, описанным ранее. Спектр, изображенный штрихпунктирной линией, получен для повреждающего облучения с последующей выдержкой при 550 К и наполняющим облучением – превалирует высокотемпературный (650 К) пик выхода из точечных дефектов со слабо заметным плечом выхода из кластеров. Мелким пунктиром обозначен спектр, соответствующий экспериментальной процедуре с выдержкой при температуре 800 К и объединением вакансий в кластеры, что подтверждается наличием пика при 720 К. Необходимо отметить, что на последних двух ТДС спектрах пики, отвечающие выходу дейтерия из дефектов, хорошо разрешены, что делает их удобными для использования в экспериментах с различными скоростями нагрева.

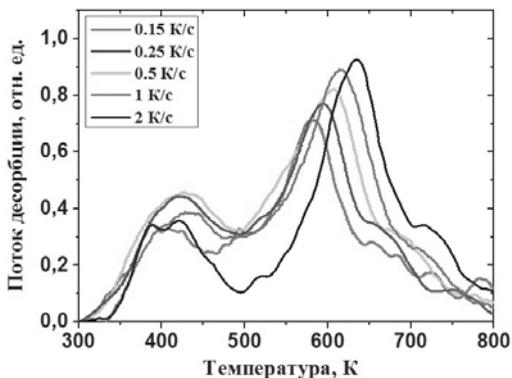


Рис. 2. Спектры ТДС дейтерия из дефектов для разных скоростей нагрева.

На рис. 2 представлены спектры термодесорбции дейтерия из дефектов для разных скоростей нагрева β для серии с выдержкой после повреждающего облучения при температуре 550 К. Для каждого значения β определялось положение второго пика десорбции T_m и строился график зависимости β/T_m^2 от $1/T_m$ в полулогарифмическом масштабе. Полученная зависимость аппроксимировалась прямой линией (рис. 3), по наклону которой определялась энергия активации выхода водорода из вакансий (или кластеров вакансий) в вольфраме. Значение энергии выхода дейтерия из вакансий в вольфраме составило $E_{dt} = 1,55 \pm 0,04$ эВ.

Аналогичным образом для других серий экспериментов были найдены значения энергии выхода дейтерия двух других пиков. Пик при температуре 700-750 К, предположительно соответствующий вакансионным кластерам: $E_{dt} = 1,96 \pm 0,09$ эВ (для серии с экспонированием поврежденного образца при 800 К) и низкотемпературный пик вблизи 400 К: $E_{dt} = 0,96 \pm 0,02$ эВ (для серии без повреждающего облучения).

1. M. Fukumoto, H. Kashiwagi, Y. Ohtsuka et. al., J. Nucl. Mater. 390-391 (2009), 572-575.
2. H. Eleveld, A. van Veen, J. Nucl. Mater. 433 (1992), 191-194.
3. O.V. Ogorodnikova, J. Roth, M. Mayer, J. Appl. Phys. 103 (2008).
4. M. Poon, A.A. Haasz, J.W. Davis, J. Nucl. Mater. 390 (2008), 374.
5. М.С. Зибров, А.С. Шубина, Ю.М. Гаспарян, А.А. Писарев. ВАНТ, Сер. Термоядерный синтез, 2015, т.38, вып. 1, с. 32-41.

PASSAGE OF PARTICLE THROUGH A CYLINDRICAL STRUCTURE

G. Filippov*

*Dept. of Math.&Phys, Cheboksary Polytechnic Institute (branch) of the Moscow State Engineering University, P. Lumumba-str. 8, Cheboksary, RF
filippov38-gm@yandex.ru

The problems of electromagnetic phenomena arising during the passage of a particle through the cylindrical structures are considered. The inevitability of usage the quantum-mechanical theory is shown.

In consequence of rapid development of the modern technology (nano-electronics, photonics, plasmonics) in the electrodynamics of condensed media a number of problems arisen, which concern the systems with the complex structure as well as the small size. In particular, the great attention is paid to the transport of particles in cylindrical structure (capillary, porous membranes, nano-tubes). In the present work the some tasks in this framework are considered: i) the image charge for the moving point charge in a tube, ii) the passage of particles through a porous structure, iii) the possibility of a pore production in the ultrathin solid membrane by the high charged atomic projectile, iv) the radiation phenomena at the passage of a charged projectile in the cylinder-shaped dielectric as well as the dielectric tube..

The charge image sufficiently well describes the polarization field which occurs near a dielectric or metal surface in the presence of external point charge. Usually, in classical electrodynamics, this problem is solved without taking into account the spatial dispersion of polarization properties of the solid near which surface the external point charge occurs. In this paper we try to investigate which the significant corrections should be made if the medium obey the spatial dispersion.

Consider the calculation of the interaction of a point charge with an uniform semi-infinite dielectric medium with a flat surface, based on the concept of the field of surface elementary excitations (field of surface plasmons). Chose the dielectric function of a semi-infinite conducting medium with a plane boundary $z = 0$ in a simplest form $\varepsilon_{\omega} = 1 - \Theta(k_c - k)\omega_0^2 / \omega^2$, where ε_{ω} - is the Fourier transform of the space-time-dependent dielectric function of the medium, k - is a wave number, k_c - is a maximal wave vector of elementary excitations of the medium, ω - is a frequency of the excitation, ω_c - its maximal value, $\Theta(x)$ - is a Heaviside's step function. Due to the spatial dispersion the restriction arises onto the wavelength of the plasma oscillations to be not less the minimal value $\lambda_c = 2\pi/k_c$. Here the maximal wave vector

k_c has the order of the Fermi momentum divided by the Plank constant. In considered case the potential of the polarization field takes the form

$$\Phi_s^{(pol)}(z \geq 0) = -Z \int_0^{k_c} J_0(k_{\parallel} r) e^{-k_{\parallel} |b+z|} dk_{\parallel} \quad , \quad (1)$$

where $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. The point charge Z is assumed placed on a distance b in vacuum over the plane boundary on the z -axis at $z > 0$.

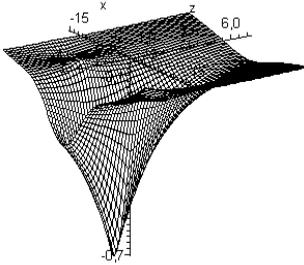


Figure 1. Charge image potential in the plane (x, z) at $y=0$. External point unit charge placed in the point $(0, 0, 1)$.

In the Figure.1 the image potential is shown in coordinates x and z at $y=0$. The external unit point charge is placed in the point $z = b = 1, r = 0$. Minimum of the image potential is found in the point $z = -b, r = 0$. In the neighborhood of the minimum the potential has a more complex behavior than it could be anticipated. In particular, its first derivatives in the minimum does not equal to zero. The non-usual behavior of the image potential in the vicinity of the origin of the charge image is determined by the specific distribution of

the charge density in the mirror. The potential at $z < 0$ is defined with the help of analytic continuation of the expression (1). The derivatives of the potential at the minimum are different in the perpendicular and parallel to the surface directions. The first is not zero but the second equal to zero in the origin. From the physical point of view the linear behavior of the potential on the z -axis at the vicinity of the charge image is quite right and explains the attraction of the external charge to the dielectric/metal surface at all $b > 0$.

Let consider now a case of a dielectric/metal tube having the inner radius a and the outer $b, b > a$. Some important electromagnetic properties of such a specimen were described in the work [1]. In this case we assume the external point charge Z is moving with the constant velocity v parallel to the tube's axis at the distance $r_0 < a$ from the axis. We assume that only in the interval (a, b) the dielectric function is differ from unity.

In following we use the approach which divides all the electromagnetic fields on two independent classes – potential and vortex. This division is useful in the vacuum electrodynamics (as clearly demonstrated in the book [2]), and may be just more important in the condensed medium. It was used at calculations of the stopping power for the projectile moving in the dielectric cylinder [3] and based on the two series of Maxwell's equations, for the potential

fields, and for the vortex fields. First we calculate the contribution of the potential fields to the charge image. We show that the cut-off in the reciprocal space for the potential fields leads to the cut-off in the angular momentum space.

Now we discuss some experimental results concerning the performance the pores in a some nanometer-thin film with the help of beam of high charged particles [4]. The estimation of the quantum-mechanical width of a free particle's wave field gives $\delta_{\min} = \sqrt{L/k}$ (here L – is a distance of the free motion in vacuum, k – is the particle's wave vector). For 40 MeV Xe^{+35} ion which has passed in vacuum a distance 1 cm, we obtain $\delta_{\min} \approx 15$ nm. This size has the order of magnitude the pore sizes which this ion performed in a carbon nano-membrane (CNM) – films used by authors of the works [4,5] in their experiments. We suggest that the pores are created by the simple perforation the film with the moving wave packet.

Let emphasize the next details: a) The size of a wave packet is much greater than the thickness of a foil. b) In the first several tens of time units the packet don't obtain the sufficient rearrangement of its structure for to loss the phase coherence and therefore behave as a whole coherent wave packet. His size considerably greater in comparison to the thickness of the foil. c) The mean energy loss of the projectile (2.5 keV) is sufficient to perforate the part of the solid film having the cross section comparable to the cross section of the packet.

Within the Born approximation the scattering amplitude reduces to the form

$$A = -\frac{m}{2\pi} \int U e^{-i\vec{q}\vec{x}} dV = -\frac{m}{2\pi} \int e^{-i\vec{q}\vec{x}} \sum_a U(\vec{x} - \vec{x}_a) dV. \quad (2)$$

Here $U(\vec{x} - \vec{x}_a)$ is the potential of interaction between the projectile and the carbon atom placed in the point \vec{x}_a ; \vec{k}_0, \vec{k} are the wave vectors of the initial wave and the scattered one, ϑ is the scattering angle. The potential $U(\vec{x} - \vec{x}_a)$ we suppose the Moliere form. In (2) we express the amplitude through the Fourier component of the potential; it in a case of Moliere acquires the form

$$A = -\frac{m}{2\pi} \sum_{j=1}^3 \alpha_j \frac{4\pi Z_1 Z_2}{q^2 + (r_0 / \beta_j)^2} \sum_a e^{-i\vec{q}\vec{x}_a}. \quad (3)$$

Here α_j, β_j are the Moliere coefficients and r_0 is the Thomas-Fermi screening radius. Due to the strong ordering of atoms in the CNM the amplitude (3) has a resonance behavior with the resonance proportional to the number of atoms covered by the wave packet. It is possible only

for the quantum particle having the wave nature and impossible for the classical one. In resonances the energy of the scattered wave proportional to the N^2 and could be significantly large in comparison to the scattered flow in classical mechanics. We show that the effect of resonance scattering helps to explain the experimental results.

In the work [6] it was found that at the penetration of the atomic beam through a thick porous film the intensity of output is unusually high. We explain this effect with the wave nature of quantum particles. As it was stressed in [7], the initial state of a projectile impinging the target is the sufficiently large wave packet compared to the inter-particle distances in a solid. At this initial stage we should use the wave properties of the projectile. We would like to show that the high output may be the consequence of the quantum-mechanical properties of the initial beam. We found the virtual levels in a case of a periodical structure stimulate the wave to crossing the open parts of a screen.

The distance between the pores in [6] approximately four times exceeds the diameter of the pore, which is 20 nm. The calculation which illustrates a possible explanation of the phenomenon, uses a two-dimensional model. Let the projectile having the high total energy and the small transversal energy. Let it impinged from vacuum in a half-infinite (in the longitudinal direction) barrier structure with the barrier high $\bar{U} > 0$ and the potential well ($U = 0$) between the barriers. In this case we could consider the inter-barrier area as a potential box. The wave functions for the lowest levels should be of a sinus-form and correspond to energies $(n\pi/b)^2/2m$ (here b is the inter-barrier distance, $n=1,2,\dots$). For the particles which transversal energy less \bar{U} , the probability to be outside the holes is very small. Within the classical theory the same mechanism of separation is absent. Due to the very high total energy the classical particles are found in holes and out holes regions with the same density of probability. This circumstance is the main cause for the exceeding the quantum-mechanical probability of passage through a porous foil under the classical one. The explicit calculation performed for one potential well clearly demonstrate the possibility of explanation the experimental results with the usage the quantum-mechanical properties of particles.

1. Y.H. Tu, C.M. Kwei, Y.C. Li, C.J. Tung, Phys. Rev. B 74 (2006) 045403.
2. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics, ISBN-10: 0471184330 (1997).
3. R. Ritter, R.A. Wilhelm, M. Stöger-Pollach, R. Heller, A. Mücklich, U. Werner, H. Vieker, A. Beyer, S. Facsko, A. Götzhäuser, and F. Aumayr, Appl. Phys. Lett., 102 (2013) 063112.
4. R. Ritter et al., Ion-Surface Interactions (Proc. XXI Int.Conf. ISI-2013, August 22-26, Yaroslavl', RF) 2 (2013) 55-57.
5. G.M. Filippov, Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, © Allerton Press, Inc. 76 (2012) No. 6, 678.
6. A.A. Shemukhin, E.N. Muratova, Pis'ma in JTP 40 (2014) 12.
7. G.M. Filippov, Nucl. Instrum. Meth. B 326 (2014) 48.

FRAGMENTATION CROSS SECTION OF 800 A MEV SILICON IONS ON POLYETHYLENE TARGET

J. S. Li^{*}, D. H. Zhang^{*}, H. H. Ao^{*}, M. M. Tian^{*}, Z. Feng^{*}, Ya. Q. Sun^{*}
S. Kodaira[#], N. Yasuda^{**}

^{*}*Institute of Modern Physics, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China,
email:ljjsncn@126.com;*

[#]*Radiation Measurement Research Section, National Institute of Radiological Sciences, 4-9-1
Anagawa, Inage, Chiba 263-8555, Japan;*

^{**}*The Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Kanawa 1-2-4,
Tsuruga, Fukui, 914-0055, Japan*

The total charge-changing cross sections and the partial cross sections of projectile fragment production of the fragmentation of silicon ions on polyethylene target at 800 A MeV are measured using CR-39 plastic nuclear track detector. The total charge-changing cross sections of silicon ions on polyethylene targets at 800 A MeV is 761 ± 94 mb, respectively, which agree well with the prediction of Bradt-Peters semi-empirical formula using parameter $r_0=1.31$ fm and $b=0.94$ within experimental errors and less than prediction of NUCFRG2 model. The partial cross sections for fragmentation of silicon ions polyethylene target at 800 A MeV are consistent with other results at close energy. The obvious even-odd effect is observed in present investigation.

1. H.C. Bradt, B. Peters, Phys. Rev. 77 (1950) 54.
2. C.X. Chen, S. Albergo, Z. Caccia, et al. Phys. Rev. C 49(1994) 3200.
3. S. Cecchini, T. Chiarusi, G. Giacomelli, *et al.*, Nucl. Phys. A 807 (2008) 206.
4. R. Gupta and A. Kumar, Eur. Phys. J. A 49 (2013) 98.

Atomic and topographic corrugations of graphene on 6H-SiC(0001) derived from Grazing Incidence Fast Atom Diffraction

A. Zugarramurdi¹, M. Debiossac¹, P. Lunca-Popa¹, A. Mayne¹, A. Momeni^{1,2}, A.G. Borisov¹, Z. Mu¹, P. Roncin¹, H. Khemliche¹

¹ *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS/Université Paris-Sud, Orsay, France*

² *Université de Cergy-Pontoise, 33 Boulevard du Port, F-95031 Cergy, France*

The exceptional properties of graphene and the prospect to use it as the new material for next generation micro- and nano-electronic devices are still waiting for major advances in the production methods in terms of scaling and cost. Current efforts to develop an effective process for producing large samples of high quality graphene could be made easier if characterization techniques, which provide reliable information on sensitive properties such as geometric corrugation, domain size, number of layers and their relative orientation, were able to operate in situ or if possible in real time during the growth process. Supported graphene most often exhibits a Moiré superstructure that originates from local anchoring of the graphene layer onto the substrate. The corresponding corrugation, of geometric origin and which provides a good estimate of the coupling strength between the carbon layer and the substrate, has a strong influence on the graphene properties. For instance the relationship between corrugation and thermal stability of graphene/Re(0001) has been demonstrated [1]. Yet precisely quantifying the corrugation of the Moiré has not become systematically accessible. As an illustration, figures of the superstructure corrugation of graphene grown on Ru(0001) differ substantially whether you consider density-functional-theory calculations [2], STM [3], XRD [4] or Helium Atom Scattering (HAS) [5].

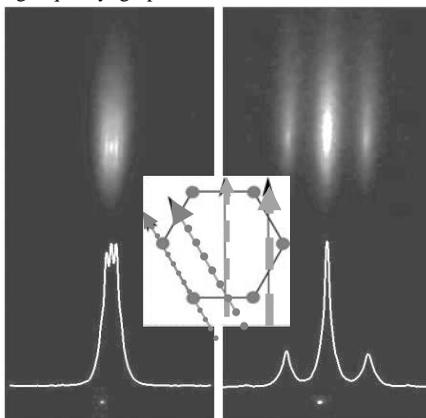


Fig. 1. Diffraction patterns measured with 300 eV He along the armchair (left) and Zig-zag (right) directions. The bottom profile is the horizontal projection of the diffraction pattern. The insert illustrates the armchair direction (red dotted arrows) and Zigzag direction (blue dashed

Experiment

We have used another method, namely Grazing Incidence Fast Atom Diffraction (GIFAD also called FAD [6 for a review]), to derive on equal footing both the atomic and the geometric corrugations with high sensitivity. In terms of interactions, GIFAD is very similar to the HAS technique used by Borca *et al.*[5]. However GIFAD uses helium atoms in the keV energy range in a scattering geometry comparable to that of RHEED; the diffraction pattern is recorded at once on a position sensitive detector and the image captured by a CCD camera. More fundamental, due to grazing geometry, the scattering of the helium atom is spread over all the carbon atoms encountered along its trajectory allowing a drastic increase of the Debye-Waller coherence factor [7]. As a result, GIFAD was shown to be able to operate both at high temperatures [8] and at "effective" normal energies much larger than those used in FAD. The clear advantage of using incidence angle θ such that the normal energies $E_{\perp} = E_0 \sin^2\theta$ above 50-100 meV normal energies, is the helium projectile is hardly sensitive to the polarization forces [9,10] allowing GIFAD to operate just like an AFM in the reciprocal space.

Figure 1 shows diffraction patterns measured with 300 eV He on a single layer graphene grown on 6H-SiC(0001). The graphene honeycomb six fold symmetry was found to have interesting geometric properties with respect to averaging. Along the zig-zag (right-hand side) direction, the projectile is perpendicular to a C-C bond (blue arrows in insert of fig. 1) allowing high contrast between middle and top of the C-C bond. In this direction, the data (peak separation) indicate a period is 2.13 Å as expected for graphene atomic structure and no clear sign of any moiré structure except for the comparatively broad base of the diffraction peaks. At variance, along the armchair direction (left-hand side in fig.1 and red arrows in insert fig.1), only the topographic corrugation of the Moiré superstructure is observed. The measured period is 16 Å, it corresponds to the 13x13 phase of graphene, which is commensurate with the $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ of the SiC(0001) [11]. The fact that atomic and topographic corrugation appear along separate directions is due to the hexagonal symmetry. If the individual object (here the atoms) have a size that compares with the lattice parameter the contrast (the corrugation) is much larger if these structures are packed along high density direction (thicker arrows in fig.1), here the Zigzag. The Moiré are also well aligned on a hexagonal structure but rotated by 30° (fig. 2 and R30 index), this explains that they are not clearly visible together in GIFAD.

Theoretical Description.

We describe the He-surface interaction using a Lennard-Jones He-C pair-wise potential that has been optimized [12] to reproduce HAS data on graphite. We have considered a graphene layer frozen at its equilibrium position [13] and calculated the diffracted intensities with a close coupling code described in [14]. Without any adjustment, the calculated diffraction probabilities in the zig-zag direction are comparable to the measured values, thus providing confidence on the validity of the He-C interaction potential.

The Moiré structure is introduced by modulating the atom vertical positions on a 13×13 superlattice according to a model-corrugation adjusted to the ab initio data reported by Varchon *et al.* [15]. In this case, the calculated diffraction probabilities along the armchair direction do not reproduce the experimental data. However a good agreement is achieved if the Moiré corrugation from Varchon *et al.* is scaled by a factor 0.66 [16]. Figure 3 shows the atomic structure that best fits our diffraction data, the corresponding geometric corrugation is $0.27 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

The calculation of the He-Graphene interaction potential as a sum of effective binary Lennard-Jones He-C pair-wise potential seems to produce good results. It is a very handy solution to described any topologic configuration where no strong bonding of specific carbon atoms are involved.

These results demonstrate the ability of GIFAD for resolving the structure of epitaxial graphene. The GIFAD sensitivity, together with its ability to operate at high temperatures makes this technique a good candidate for real time monitoring of graphene growth.

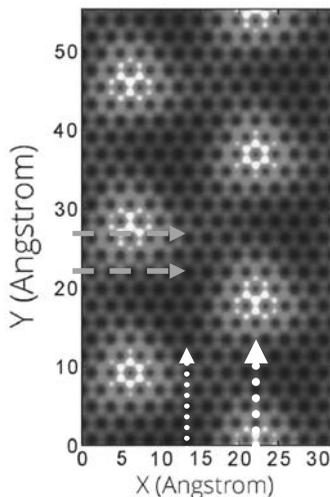


Fig. 2. Constant-height image of the He-graphene potential-map following optimized scaling of data from Varchon *et al* [15] to the experimental diffraction data. Here again the blue dashed arrows indicate the Zig-zag direction whereas the white dotted ones stand for the Armchair direction obviously more favorable to observe Moiré..

References

1. E. Miniussi *et al.* Phys. Rev. Lett. 106, 216101 (2011)
2. D. E. Jiang, M. H. Du, and S. Dai, J. Chem. Phys. 130, (2009) 074705
3. S. Marchini, S. Günther, and J. Winterlin, Phys. Rev. B 76, 075429 (2007)
4. D Martoccia, M Björck, C M Schlepütz, T Brugger, S A Pauli, B D Patterson, T Greber and P R Willmott., New Journal of Physics 12, 043028 (2010)
5. Borca *et al.*, New Journal of Physics 12, 093018 (2010)
6. H. Winter and A. Schüller Prog. in Surf. Science 86, p169 (2011).
7. P. Rousseau, H. Khemliche, N. Bundaleski, P. Soulissee, A. Momeni, P. Roncin., Journal of Physics. Conf. Series, 133 p.012013 (2008)
N. Bundaleskia, b, P. Soulissee, A. Momenia, c, H. Khemlichea, P. Roncin., NIM B, 269, 11, p 1216–1220 (2011)
8. P. Atkinson, M. Eddrief, V. H. Etgens, H. Khemliche, M. Debiossac, A. Momeni, M. Mulier, B. Lalmi and P. Roncin., Applied Physics Letters, 105, p. 021602, (2014)
9. M. Debiossac, A. Zugarramurdi, H. Khemliche, P. Roncin, A. G. Borisov, A. Momeni, P. Atkinson, M. Eddrief, F. Finocchi, and V. H. Etgens, Phys. Rev. B, vol. 90, p. 155308, (2014).
10. M. Debiossac, A. Zugarramurdi, P. Lunca-Popa, A. Momeni, H. Khemliche, A. G. Borisov, and P. Roncin Phys. Rev. Lett, vol. 112, p. 023203, (2014)
11. C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 374009 (2010)
12. W.E. Carlos, and M.W. Cole, Surf. Sci. 91, 339 (1980)
13. J.R. Manson, Theoretical Aspects of Atom-Surface Scattering, edited by E. Hulpke, Springer Series in Surface Sciences, Vol.27 (Springer-Verlag, Berlin, 1992)
14. A. Zugarramurdi, and A.G. Borisov, Phys. Rev. A 87, 062902 (2013)
15. F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, and L. Magaud, Phys. Rev. B 77, 235412 (2008)
16. A. Zugarramurdi, M. Debiossac, P. Lunca-Popa, A. J. Mayne, A. Momeni, A. G. Borisov, Z. Mu, P. Roncin and H. Khemliche Appl. Phys. Lett. 106, 101902 (2015)

**МНОГОКРАТНОЕ РАССЕЯНИЕ И НЕУПРУГИЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ПРИ
СТОЛКНОВЕНИЯХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ
MULTIPLE SCATTERING AND INELASTIC ENERGY LOSS
IN ION-SURFACE COLLISIONS**

П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин
P.Yu. Babenko, A.N. Zinoviev, A.P. Shergin

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, С.-Петербург, Россия, e-mail: babenko@npd.ioffe.ru

It has been shown that multiple scattering occurring at glancing angles of incidence affects the magnitude of inelastic energy loss determined from the position of the quasi-single scattering peak.

Как известно, при рассеянии ионов от поверхности под небольшими углами высока вероятность появления в потоке отраженных частиц – частиц, испытавших многократные соударения с атомами мишени. С помощью компьютерного моделирования [1] показано, что учет многократного рассеяния при малых углах скольжения влияет на значение неупругой потери энергии, определяемое из положения пика квазиоднократного рассеяния. В настоящей работе исследовано рассеяние ионов аргона алюминиевой и германиевой мишенью при скользящих углах.

Определение неупругих потерь энергии из энергетических спектров ионов, испытавших рассеяние от поверхности, представляет собой неординарную задачу (в отличие от ионно-атомных столкновений в газовой фазе), и этот вопрос не исследован до конца. Принято считать, что наблюдаемый в спектре пик, отвечающий квазиоднократному рассеянию, является следствием серии последовательных парных соударений налетающего атома с атомами поверхности. Однако, в этой череде столкновений одно из них является жестким и тем самым определяет кинетическую энергию и траекторию движения рассеиваемой частицы (и, соответственно, наблюдаемый угол рассеяния). Исходя из этого приближения, неупругая потеря энергии определяется как разница между энергией атома, испытавшего однократное рассеяние на экспериментально наблюдаемый угол и рассчитанной из законов сохранения, и измеренной энергией пика, отвечающего квазиоднократному рассеянию. Очевидно, что такое приближение работает тем лучше, чем больше различаются массы

атомов иона-снаряда и мишени ($M_1 < M_2$) и чем больше угол рассеяния. Если M_1 больше M_2 , "приближение квазиоднократного рассеяния" нарушается, и описанный выше способ определения неупругой потери энергии может привести к значительным ошибкам. Априори очевидно, что более правильным является сравнение измеренной энергии иона и энергии, рассчитанной с учетом многократных столкновений. Выше приведенные соображения проиллюстрированы экспериментальными результатами на примере рассеяния ионов Ag на мишенях из Al и Ge.

На рис. 1 показаны экспериментальные [2], рассчитанные по нашей модели [1] и из законов сохранения энергии положения пиков энергетического спектра рассеянных ионов Ag^+ в зависимости от угла наблюдения θ для мишени из Al (рис. 1а) и Ge (рис. 1б). Из рисунка видно, что экспериментальные точки лежат ниже расчета и моделирования из-за наличия неупругих потерь энергии. Модельная кривая учитывающая многократность соударений лежит выше (энергии пиков больше), чем расчет в приближении парных соударений.

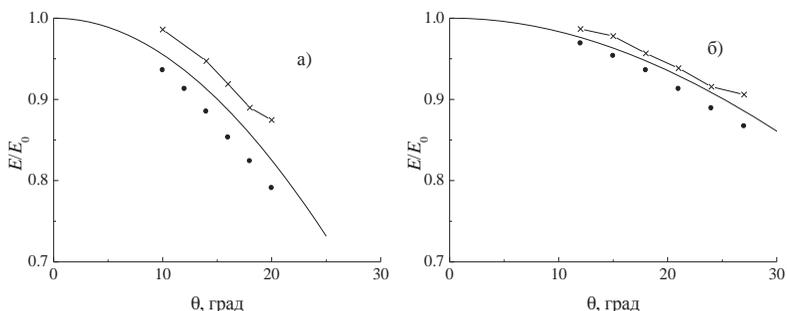


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные положения пиков энергетического спектра в зависимости от угла наблюдения θ для мишени из Al – рис. 1а и Ge – рис. 1б. Точки (●) – экспериментальные значения энергии для рассеянных ионов Ag^+ . Линии с крестиками (×) – расчет с помощью нашей программы [1] включающей вклад многократного рассеяния. Линии (—) – расчет в приближении парного взаимодействия для однократно рассеянных ионов Ag^+ .

Используя положения пиков в экспериментальных спектрах рассеянных частиц и расчетные положения можно вычислить неупругие потери энергии в атомных столкновениях. На рис. 2 приведены величины неупругих потерь энергии от расстояния наибольшего сближения для обеих мишеней. Видно, что величины неупругих потерь энергии в случае учета многократности соударений больше в 1.5÷2 раза, чем без учета. Факт столь значительных величин неупругих потерь в столкновениях ионов с поверхностью по сравнению с ионно-атомными столкновениями в газовой фазе представляется неожиданным и требует отдельного рассмотрения.

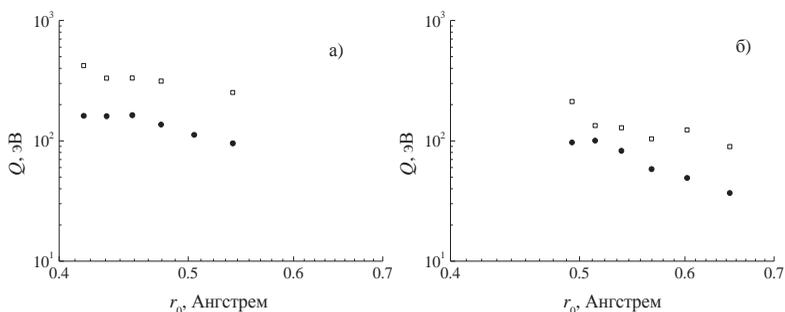


Рис. 2. Зависимость величины неупругих потерь энергии от расстояния наибольшего сближения для мишени из Al – рис. 2а и Ge – рис. 2б. Крестики и пустые квадратики – значения неупругих потерь энергии, полученные из разницы в положениях расчетных и экспериментальных пиков без учета [2] и с учетом поправок на сдвиг пика вследствие многократности соударений.

Для парных (однократных) соударений атомов существуют общепринятые модели расчета неупругих потерь энергии: модель Фирсова для многоэлектронных взаимодействующих атомов [3], модифицированная модель Фирсова [4,5] и модель Оена-Робинсона для легких атомов с небольшим числом электронов [6]. Неупругие потери энергии при атомных столкновениях ионов средних энергий измерялись в работах [2,7-12]. Как правило, расчет по всем моделям дает заниженные значения неупругой потери энергии. Наиболее близкие к экспериментальным значениям величины неупругих потерь дает модифицированная модель Фирсова. Все модели правильно отражают тенденцию роста неупругих потерь с уменьшением расстояния наибольшего сближения r_0 .

Расхождение между расчетом по выше названным моделям и экспериментом становится еще заметнее при сближении сталкивающихся частиц до малых межъядерных расстояний из-за подключения другого (отличного от предложенного Фирсовым) механизма формирования неупругих потерь. Согласно известной модели Фано-Лихтена [13], при достижении малых межъядерных расстояниях происходит образование вакансий во внутренних электронных оболочках взаимодействующих атомов и их последующий распад путем оже-перехода. Вылетевшие оже-электроны уносят энергию, что приводит к росту неупругих потерь энергии. Проведенные нами оценки показывают, что при изучаемых условиях не достигаются межъядерные расстояния, когда происходит образование вакансий во внутренних электронных оболочках [14].

Физическими причинами столь больших величин потерь в столкновениях ионов с поверхностью могут быть: наличие нескольких элементарных актов соударения в каждом из которых частица теряет энергию, большое расстояние, которое частица проходит вдоль поверхности. Как показывает оценка, расстояние L , которое атом Ag проходит вдоль поверхности при угле падения $\alpha=5^\circ$ составляет $\sim 45 \text{ \AA}$. В то же время электронные потери энергии dE/dx при прохождении атомов Ag с начальной энергии $E_0=5 \text{ кэВ}$ в Al и Ge согласно программе SRIM-2013 [15] составляют величину 9.9 и 7.8 эВ/\AA , соответственно. Отсюда неупругие потери энергии для мишени из Al $\sim 450 \text{ эВ}$, а для Ge $\sim 350 \text{ эВ}$. Эти значения согласуются с величинами, приведенными на рис. 2а и 2б, и подтверждают наш вывод о том, что неупругие потери при рассеянии на Ge оказываются меньше, чем на Al.

Таким образом, показано, что учет многократного рассеяния при малых углах скольжения существенно влияет на значение неупругой потери энергии, определяемое из положения пика квазиоднократного рассеяния.

1. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин, Поверхность №6 (2014) 41.
2. П.Ю. Бабенко, А.П. Шергин, ЖТФ 79 (2009) 32.
3. О.Б. Фирсов, ЖЭТФ 36 (1959) 1517.
4. F.F. Komarov, M.A. Kumakhov, Phys. Stat. Sol. B. 58 (1973) 389.
5. S. Winecki, M.P. Stockli, C.L. Cocke, Phys. Rev. A 55 (1997) 4310.
6. В. Экштайн, Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1995.
7. P. Bertrand, M. Ghalim, Physica Scripta T6 (1983) 168.
8. F. Ascione, G. Manico, P. Alfano, A. Bonanno, N. Mandarino, A. Oliva, F. Xu, Nucl. Instr. and Meth. B 135 (1998) 401.
9. F. Xu, G. Manico, F. Ascione, A. Bonanno, A. Oliva, R.A. Baragiola, Phys. Rev. A 57 (1998) 1096.
10. A. Tolstogousov, S. Daolio, C. Pagura, Surf. Sci. 441 (1999) 213.
11. T. Li, R.G. MacDonald, Surf. Sci. 351 (1996) 319.
12. F.F. Umarov, N. Narkulov, F.B. Abdulkasymov, Nucl. Instr. and Meth. B 164-165 (2000) 656.
13. U. Fano, W. Lichten, Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 627.
14. П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев, А.П. Шергин, ПЖТФ 39 (2013) 80.
15. J.F. Ziegler, J. P. Biersack, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org>

**ТРЕХМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ОБМЕНЕ
МЕЖДУ АТОМНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И НАНОСИСТЕМАМИ
3D EFFECTS IN RESONANT CHARGE TRANSFER BETWEEN ATOMIC
PARTICLES AND NANOSYSTEMS**

И.К. Гайнуллин
I.K. Gainullin

** Кафедра физической электроники, Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова,
199992, ГСП-1 Ленинские горы 1, стр. 2, Москва, Россия, e-mail:
Ivan.Gainullin@physics.msu.ru*

This work presents the results of ab initio real-3D calculations of resonant charge transfer between (RCT) atomic particle and nanosystems. In previous calculations at most pseudo-3D models with cylindrical symmetry have been used. It has been shown that in the real-3D asymmetrical case the RCT character significantly alters. In particular the system behavior becomes "less reversible" and quantum vortices appears.

Резонансный электронный обмен между атомными частицами и поверхностью твердых тел представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Для фундаментальной науки важно изучение влияния на электронный обмен скорости и траектории подлета атомной частицы, состава и структуры поверхности. В прикладной науке электронный обмен учитывается при диагностике состава и структуры поверхности с помощью ионных пучков. Изучением электронного обмена с атомных частиц с поверхностью интенсивно занимаются около двух десятилетий. Развитая теория и методики расчета дают хорошее совпадение с экспериментами по электронному обмену ионов с массивными металлическими образцами (bulk metal, т.е. не наноструктурированный металл). Здесь можно выделить две основные модели: 1) для систем в которых движение (модель желе) происходит адиабатическое туннелирование электрона в глубь металла; 2) для систем, в которых движение электрона перпендикулярно поверхности запрещено (запрещенная зона, L-gap), распад электрона осуществляется по поверхности через мнимые и поверхностные состояния, в данном случае возможно проявление неадиабатических эффектов.

В случае, когда на поверхность неоднородна, а содержит наноструктуры мы имеем дело с электронным обменом с наносистемами, который изучен существенно в меньшей степени. Для фундаментальной науки электронный обмен с наносистемами представляет в силу проявления неадиабатических и квантово-размерных эффектов. С

прикладной точки зрения данный процесс интересен для микроэлектроники, напыления тонких пленок, создания сенсоров.

В данной работе проводится численное моделирование резонансного электронного туннелирования внешнего электрона отрицательного иона водорода на тонкую островковую пленку Al (геометрической моделью островковой пленки является диск), для случая когда ион H^- зафиксирован на определенном расстоянии до пленки. Варьируемыми параметрами являются радиус островковой пленки R , расстояние от иона до поверхности пленки Z и расстояние от иона до оси симметрии островковой пленки X . Задача модельная, но важна для разработки методологии и анализа реальных экспериментов. Подобная задача решалась ранее с помощью псевдотрехмерных расчетов (для цилиндрически-симметричных систем), поэтому акцент сделан на эффекты, которые возникают при нарушении цилиндрической симметрии системы. Методика трехмерного численного моделирования описана в работе [1].

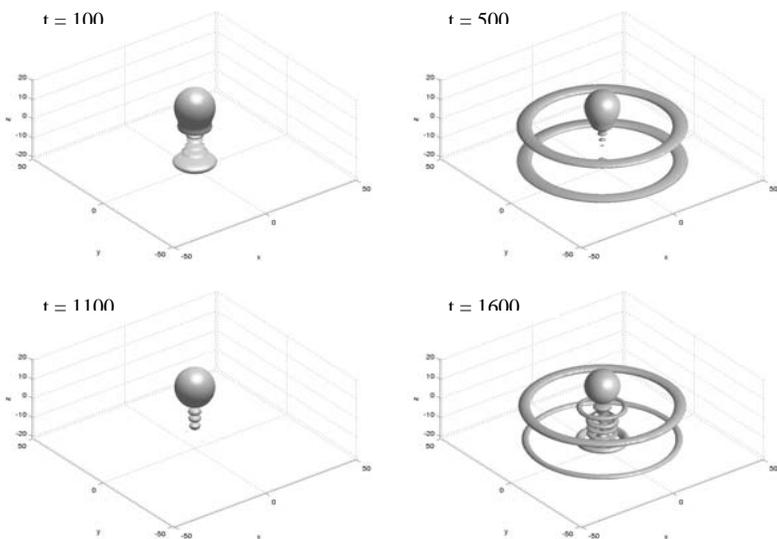
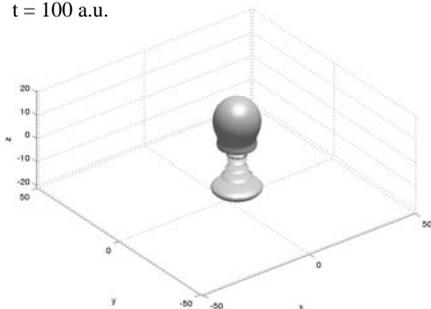


Рисунок 1. Плотность распределения волновой функции электрона (на рисунке показана изоповерхность для значения 0.0001) при туннелировании внешнего электрона H^- на тонкую островковую пленку толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед. в последовательные моменты времен. и 50 ат. ед. Ион водорода расположен на оси симметрии островковой пленки на расстоянии 12 ат. ед. от ближней границы.

На рисунке 1 показана плотность распределения волновой функции электрона в последовательные моменты времени для симметричной задачи (ион водорода расположен на оси симметрии островковой пленки). Видно, что на первой стадии взаимодействия электрон туннелирует вдоль нормали к поверхности пленки, после того, как волновой пакет электрона достигает дальней границы пленки формируются максимумы распределения волновой функции вдоль нормали к поверхности. На следующей стадии электрон распространяется параллельно поверхности пленки и формируются максимумы электронной плотности, цилиндрически-симметричные относительно оси островковой пленки. Также следует обратить внимание, что процесс электронного туннелирования с иона на островковую пленку носит обратимый характер, т. е. в определенные периоды времени электрон туннелирует в обратном направлении с пленки на ион водорода (см. рис. 1 и рис. 4).

$t = 100$ a.u.



$t = 500$ a.u.

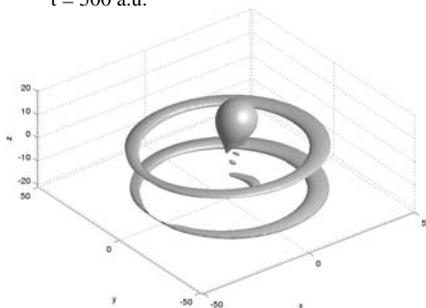


Рисунок 2. Плотность распределения волновой функции электрона (на рисунке показана изоповерхность для значения 0.0001) при туннелировании внешнего электрона H^+ на тонкую островковую пленку толщиной 15 ат. ед. и радиусом 50 ат. ед. в последовательные моменты времен. и 50 ат. ед. Ион водорода расположен на расстоянии 5 ат. ед. от оси симметрии островковой пленки и на расстоянии 12 ат. ед. от ближней границы островковой пленки.

На рисунке 2 показана плотность распределения волновой функции электрона в последовательные моменты времени для асимметричной задачи (ион водорода расположен на расстоянии 5 ат. ед. от оси симметрии островковой пленки). Видно, что на первой стадии взаимодействия электрон также туннелирует вдоль нормали к поверхности пленки и формируются максимумы распределения волновой функции

вдоль нормали к поверхности. Далее цилиндрическая симметрия распределения электронной плотности в пленке нарушается, а линии электронного тока образуют квантовые вихри [2] (см. рис. 3). Также следует отметить, что в асимметричном случае процесс электронного туннелирования является "менее обратимым" (см. рис. 4).

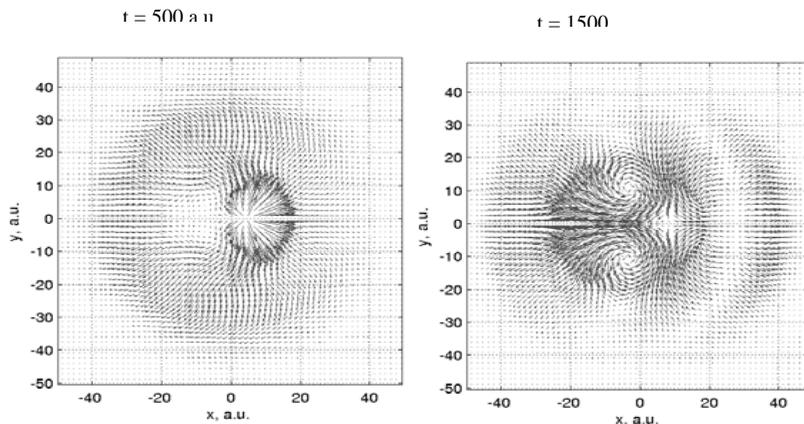


Рисунок 3. Усредненные по нормали к поверхности островковой пленки линии электронного тока в последовательные моменты времени. Ион водорода расположен на расстоянии 5 ат. ед. от оси симметрии островковой пленки и на расстоянии 12 ат. ед. от ближней границы пленки.

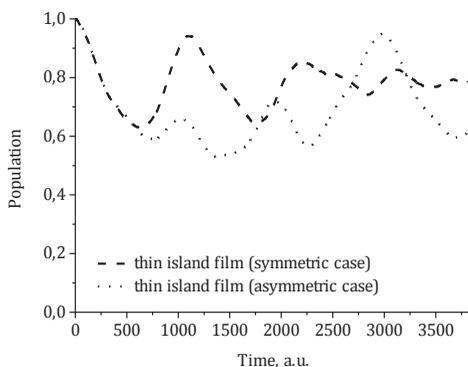


Рисунок 4. Зависимость вероятности нахождения электрона на ионе водорода от времени для симметричной и асимметричной задачи.

1. I.K. Gainullin, M.A. Sonkin, *Comp. phys. commun.* 188 (2015) 68-75.
2. J.H. Macek, J.B. Sternberg, S.Y. Ovchinnikov, T-G Lee, D.R. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 143201.

**ТРЕКОВЫЕ МАТРИЦЫ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА**
**DIFFERENT TRACK MATRIXES FOR OBTAINING OF NANOMATERIALS
BY TEMPLATE SYNTHESIS**

Д.Л.Загорский¹, В.В.Коротков^{1,2}, С.А.Бедин^{1,3}, Д.А.Парфёнов^{1,4}

D.L.Zagorskiy¹, V.V.Korotkov^{1,2}, S.A.Bedin^{1,3}, D.A.Parfenov^{1,4}

*1 ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Москва;
E-mail: dzagorskiy@gmail.com*

² Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева; Москва

*³ ФГБОУ ВПО «Московский педагогический государственный университет», ул.
Малая Пироговская д.1, стр.1, Москва;*

*⁴ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, (ФизФак),
г.Москва*

Исторически полимеры использовались в качестве детекторов излучений различных типов: при облучении образовывались легко травимые треки. Вскоре, однако, полимеры стали облучать специально для получения треков с их последующим вытравливанием для получения сквозных поровых каналов. Плёнки с множеством таких каналов (как правило они идентичны и имеют микро- или наноразмеры) могут успешно использоваться в качестве фильтров. Впоследствии такие структуры нашли применение в качестве матриц для темплейтного (темплатного, template, матричного) синтеза [1]. Суть метода состоит в заполнении пор требуемым материалом и получении реплик (слепков) поровых каналов. Последние могут затем использоваться как «внутри» материнской матрицы, так и после отделения от неё. Материалы, которыми заполняют поры и способы заполнения могут быть самыми разными. В настоящей работе речь идёт о заполнении пор металлами, для чего использовался метод гальванического осаждения металла в поры из раствора соответствующей соли.

Матрицы. В работе в качестве матриц использовались готовые (промышленные) трековые мембраны (ТМ). Следует, однако, отметить, что промышленные ТМ, создаваемые специально для задач фильтрации, не являются лучшими матрицами для синтеза. Промышленные ТМ изготавливаются для целей фильтрации и имеют достаточно высокую плотность пор, которые, кроме того по-разному ориентированы в пространстве- всё это делается для увеличения производительности фильтрации при одновременном снижении вероятности перекрытия пор. Вместе с тем, для матричного синтеза требуются несколько иные характеристики-малая плотность пор и их ориентация параллельно друг другу.

Поэтому нами использовались также и специально приготовленные матрицы - облучение плёнки проводилось строго перпендикулярно поверхности, а плотность облучения (и, соответственно, поверхностная плотность пор) была небольшой – флюэнс порядка 10^6 - 10^7 . Использовались тяжёлые ускоренные ионы- Хе, Аг, Кг с энергией 1-2 МэВ на нуклон. Облучение проводилось на ускорителе в ЛЯР ОИЯИ, г.Дубна. Варьирование условий травления, проводимого в этом случае после облучения, позволило изменять заданным образом диаметр пор- обычно они варьировались в пределах от 80 нм до 500 нм.

Полученные матрицы были использованы для получения реплик –нанопроволок (НП)- из меди, серебра и магнитных металлов - кобальта, никеля и железа. Были

изучены особенности гальванического процесса, проводимого в наноразмерных порах – обнаружено, что процесс гальванического заполнения пор имеет нелинейный характер. Показано, что при уменьшении диаметров пор большую роль играют диффузионные ограничения и фактор газовой выделения (особенно при осаждении железных реплик). Можно предположить, что определённую роль играет и поверхностная проводимость стенок пор- известно, что она не является диэлектрической (как объёмный полимер).

Во второй части работы были изучены условия получения матриц с нецилиндрическими порами- матриц с коническими порами. Например, если уменьшить скорость травления «вглубь» поры, одновременно увеличив «поперечную» (тангенциальную) составляющую, то протравливание приведёт к формированию конического канала. Это можно сделать, например, добавив спирт в используемый травитель. Интересно, что угол раствора при вершине конуса зависит от условий травления: он увеличивается при уменьшении температуры и увеличении содержания спирта [2].

Отметим, что эффект усиления конусности увеличивается для матриц, облученных лёгкими ионами (по сравнению с теми же матрицами облученными тяжёлыми ионами).

Заполнение матриц металлом проводилось в растворах соответствующих сернокислых солей. В некоторых растворах были применены различные добавки- особенно это касалось железа. Рост НП из железа был наиболее «капризным» - требовалось предотвратить окисление ионов железа, предотвратить обильное выделение водорода на растущей поверхности, поддержать необходимую величину pH раствора. Полученные НП обычно выделялись из ростовой матрицы.

Рост цилиндрических НП проводился по традиционной схеме: в качестве шаблона использовалась полимерная матрица со сквозными цилиндрическими порами. На одну из поверхностей наносился контактный слой (служивший катодом), Электроосаждение металла проводилось с противоположной стороны. Микрофотографии поверхности ростовой матрицы и полученных цилиндрических НП из кобальта представлены на Рис.1

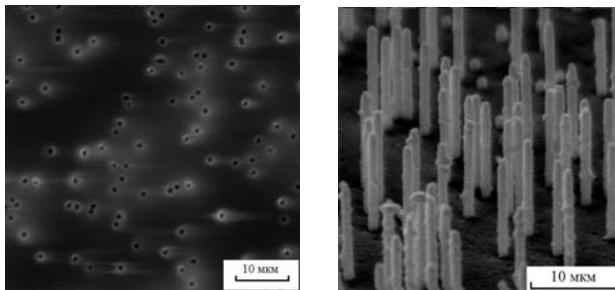


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности ростовой поровой матрицы (слева) и полученных кобальтовых цилиндрических НП (справа).

Для получения НП конической формы использовались матрицы с коническими порами. Специфической особенностью процесса в этом случае было то, что и нанесение контактного слоя, и процесс электроосаждения проводились, с одной стороны. Полученные микрофотографии исходной ростовой матрицы с коническими порами и медных острий-реплик представлены на Рис.2.

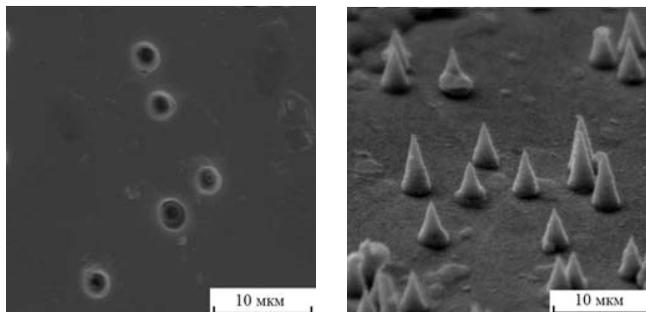


Рис. 2. Микрофотография поверхности ростовой поровой матрицы с коническими порами (слева) и медных реплик-конических острий (справа).

Применение НП. Различные направления применения НП связаны с их особенностями: 1) Резкое увеличения площади поверхности - может быть использовано в катализе и для усиления теплоотвода; 2) Наличие острий с малым радиусом кривизны - может быть использовано для усиления напряжённости поля и применяться для усиления эмиссии (ионов и электронов) и для её управления, 3) Появление особых физических свойств, связанных с увеличением аспектного отношения позволяет получать новые материалы, со свойствами, отличными от свойств объёмного материала.

К последнему направлению относится получение и использование НП из магнитных материалы. Показано, что последние имеют сильную анизотропию магнитных свойств – вызванную, очевидно, высоким аспектным отношением и/или малым диаметром. Другая особенность - наличие т. н. гигантского магнетосопротивления. Для вышеупомянутых применений возможно получение как НП из одного металла (кобальт, никель, железа) так и их соединений. Получение таких НП требует особых условий, варьируя которые можно управлять свойствами НП.

Благодарности. Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарят д.ф.-м.н. П.Ю.Апель (ЛЯР ОИЯИ, г.Дубна) за проведение облучения.

1. Martin C.R., 1994. Nanomaterials: A membrane –based synthetic approach. Science 266 1961-1065.
 2. Oleinikov V.A., Tolmachyova Yu.V., Berezkin V.V., Vilensky A.I., Mchedshvili B.V., 1995. Radiation Measurements 25 (N1-N4), 713-716.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИЗ ДАННЫХ ПО ОБРАТНОМУ
РЕЗЕРФОРДОВСКОМУ РАССЕЙНИЮ И ЭЛЕКТРОННАЯ ЭКРАНИРОВКА В
РЕАКЦИЯХ ЯДЕРНОГО СИНТЕЗА
POTENTIALS OBTAINED FROM RBS MEASUREMENTS AND
ELECTRON SCREENING IN NUCLEAR SYNTHESIS REACTIONS**

А.Н. Зиновьев, Д.С. Мелузова

A.N. Zinoviev, D.S. Meluzova

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, С.-Петербург, Россия, e-mail: zinoviev@inprof.ioffe.ru

The paper suggests a technique for determining potentials for the He⁺-W,Ta systems from the Rutherford backscattering measurements. The values obtained are presented. They have been used to calculate the effect of electron screening in measuring nuclear synthesis cross-sections under laboratory conditions.

1. Введение.

Сечения ядерного синтеза при небольших энергиях ионов 1-10 кэВ представляют большой интерес для понимания процессов энерговыделения и образования нейтрино в солнце и звездах. Реакции при соударениях в плазме солнца и звезд происходят между голыми ядрами, влияние электронной экранировки незначительно и легко может быть учтено [1].

При измерении сечений в лабораторных условиях соударения происходят с атомными, молекулярными или твердотельными мишенями, и присутствие электронов серьезно влияет на величину получаемых сечений. Имеется множество работ, где это явление изучается или описывается, но сих пор экспериментально определяемые величины экранирования в 1.5-2 раза превосходят теоретические ожидания.

Возможность прямого определения потенциала из экспериментов по рассеянию позволяет уточнить наши представления о поведении потенциала в области слабо экранированного кулоновского взаимодействия и обеспечить эксперименты по ядерной физике более надежными данными для оценки эффекта электронной экранировки при измерении сечений ядерного синтеза.

2. Определение потенциала из данных по обратному резерфордовскому рассеянию.

В наших предшествующих работах [2,3] мы опирались на измерения зависимости сечения рассеяния от угла рассеяния и использование процедуры Фирсова.

Существует еще одна возможность. При малых межъядерных расстояниях экранированный кулоновский потенциал, часто называемый потенциалом Бора, можно разложить в ряд по R , т.е. $U(R) = \alpha/R \exp(-\beta R) \approx \alpha/R - \alpha\beta$ ($\alpha = Z_1 Z_2$ в ат.ед., Z_1 и Z_2 - заряды ядер партнеров соударения). При рассеянии под углами θ , близкими к 180° (лобовые столкновения), значение потенциала в точке поворота траектории R_0 связано с энергией соударения в системе центра масс E_{cm} соотношением:

$$U(R_0) = E_{cm} \frac{2\sin(\theta/2)}{(1+\sin(\theta/2))} + 2\alpha\beta \frac{(\sin(\theta/2)-1)}{(1+\sin(\theta/2))} \approx E_{cm} \quad (1).$$

Это позволяет оценить значение R_0 по формуле: $R_0 = \alpha/(E_{cm} + \alpha\beta)$. При отклонении угла наблюдения θ от 180° соответствующие поправки для R_0 могут быть легко вычислены:

$$R_0 = \alpha/(E_{cm} + \alpha\beta) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin(\theta/2) \right\} \quad (2)$$

Поправки, при углах наблюдения, близких к 180° , малы. Например, для интересующего нас угла $\theta = 165^\circ$ они менее 0.4%. Отношение сечения рассеяния на потенциале Бора к сечению рассеяния на кулоновском потенциале может быть записано в виде [4]:

$$f = d\sigma/d\Omega / (d\sigma/d\Omega_{Coulomb}) = 1/(1 + \alpha\beta/E_{cm}) \quad (3)$$

В рассматриваемом случае f не зависит от угла рассеяния и $f \rightarrow 1$ при $E_{cm} \rightarrow \infty$. Это позволяет определить функцию $f(E_{cm})$ весьма точно. Поскольку значение E_{cm} известно с точностью, лучшей 0.5%, с той же точностью можно определить $U(R_0)$. Используя измеренное отношение сечений, мы можем получить значение R_0 из выражения:

$$R_0 = f \alpha / E_{cm} \quad (4)$$

Ошибка в определении R_0 определяется ошибкой измерения величины f и составляет обычно 3-5%. При значительном отклонении потенциала от кулоновского значение R_0 может быть получено построением итерационной процедуры.

В работе [5] были измерены зависимости величины f для столкновений ионов He^+ с WO_3 и Ta_2O_5 от энергии соударения в диапазоне энергий 73-4000 кэВ. С использованием в выше приведенных формул нами были получены потенциалы взаимодействия для этих систем (см. рис. 1). При использовании универсальных координат $U(x)/(Z_1 Z_2)$ и $x = R/a_f$, $a_f = 0.8853(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-3/4}$ эти данные хорошо согласуются как между собой, так и с полученными нами ранее данными для системы $He^+ - Au$ [3]. Использование предложенного метода получения потенциала позволило расширить область малых расстояний до 0.005 ат.ед., где известен потенциал, определенный из эксперимента. Удобней сравнивать не сами потенциалы, а функцию $\beta(x) = -\ln\{U(x)x/a_f\}/x$, которая имеет смысл параметра экранирования (см. рис. 2).

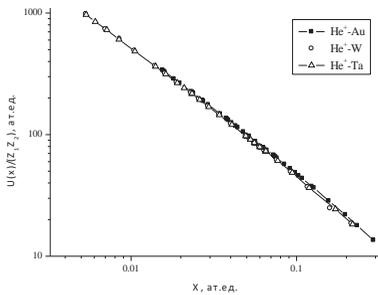


Рис. 1

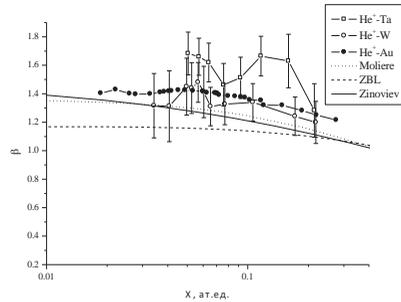


Рис. 2

Потенциалы взаимодействия (рис. 1) и значения параметра экранирования (рис. 2) для разных систем. На рис. 2 приведены также значения $\beta(x)$ для потенциалов Мольера [6], ZBL [7] и предложенного нами в работе [8].

Как видно из рис.2, новые данные подтверждают наши результаты для системы He^+-Au , но характеризуются большими ошибками. Они также отдают предпочтение потенциалу Мольера и нашему потенциалу по сравнению с широко используемым потенциалом ZBL. Это неудивительно, так как при определении параметров в модели ZBL использовались данные при меньших энергиях соударения и, соответственно, отвечающих большим расстояниям наибольшего сближения по сравнению с нашей работой [8].

3. Влияние электронной экранировки на сечения реакций ядерного синтеза

Полученные данные позволяют также оценить рост сечения ядерного синтеза, связанный с наличием экранировки в потенциале. Как известно, сечение ядерной реакции определяется вероятностью туннелирования сквозь потенциальный барьер:

$$\eta = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{2m[U(R) - E]}^{1/2} dR\right). \quad (5)$$

Ассенбаум и др.[9] показали, что для экранированного кулоновского потенциала мы можем разложить потенциал в ряд при малых R и $U(R) = \alpha/R \exp(-\beta R) \approx \alpha/R - \alpha\beta$. Тем самым, для вычисления вероятности прохождения частицы сквозь барьер мы можем использовать формулы для кулоновского потенциала, заменив начальную энергию на $E' = E + U_0$ (здесь $U_0 = \alpha\beta$). Как обсуждалось в предыдущем разделе, величина $\alpha = Z_1 Z_2 e^2$, а значение $\beta = 1.45 \pm 0.13$ нами определено из данных по рассеянию.

На рис. 3 приведены сечения ядерного синтеза для случая соударений d^+-d реакций. В данном случае учитывать существование двух каналов рассеяния (1σ и 2σ - молекулярных орбиталей), реализуемых с равной вероятностью и имеющие разные параметры экранировки. Поведение электронных термов для молекулы D_2^+ известно. Пример нашего расчета астрофизического фактора $S=\sigma(E)E/\eta$ для реакции d^+-d с учетом электронной экранировки приведен на рис. 3. Имеется хорошее согласие с экспериментом [10].

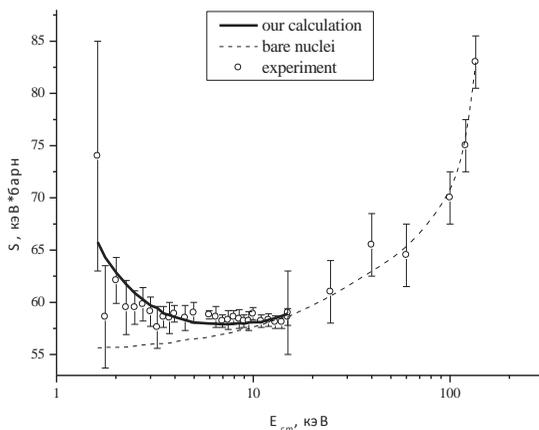


Рис. 3 Зависимость астрофизического фактора от энергии для d^+-d реакций. Штриховой линией показано поведение S фактора для случая голых ядер.

1. G.Adelberger et al. Rev.Mod. Phys. 83 (2011) 195; ibid 70 (1998) 1265.
2. А.Н.Зиновьев, Поверхность №9 (2014) 105.
3. A.N.Zinoviev, NIMB doi:10.1016/j.nimb.2014.11.085
4. H.H.Andersen, F.Besenbacher, P.Loftager, W.Moller, Phys.Rev. A 21 (1980), 1891.
5. F. Schumann, S. Zavatarelli, L. Gialanella, U. Greife, M. Junker, D. Rogalla, C. Rolfs, F. Strieder, H.P. Trautvetter, Eur. Phys. J. A 2 (1998) 237.
6. G.Moliere Zs.Naturforsch., (1949) Bd 2a, S. 133.
7. J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y., Pergamon Press, 1985, v.1.
8. A.N.Zinoviev, NIMB 269 (2011) 829.
9. H.J.Assenbaum, K.Langanke, C.Rolfs, Z.Phys. A327 (1987) 461.
10. U.Greife, F.Gorris, M.Junker, C.Rolfs, D.Zahnov, Z.Phys.A 351(1995) 107.

РАССЕЯНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ЦЕПОЧКЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА SCATTERING OF CHARGED PARTICLES ON THE CHAIN OF CARBON ATOMS

А.В. Иванов

A.V. Ivanov

кафедра Общей и Теоретической Физики, ФГБОУ ВПО «ЧГПУ им. И.Я. Яковлева», ул. К. Маркса д. 38, г. Чебоксары, Российская Федерация, e-mail: alexputen@mail.ru

In this paper we investigate the process of scattering of beam of charged particles on a chain of carbon atoms in the quasi-classical approximation.

Проблема взаимодействия быстрых заряженных частиц с кристаллами представляет значительный интерес с различных точек зрения. Прежде всего, при прохождении частиц высоких энергий через кристалл проявляются когерентные и интерференционные эффекты. В данной работе исследуются аналогичные явления при рассеянии заряженных частиц на атомах, образующих отдельную цепочку атомов, расположенных вдоль оси.

В рассматриваемой задаче при рассеянии на цепочке атомов энергия взаимодействия частицы с цепочкой $U(r)$ представляет собой сумму энергий взаимодействия с ее отдельными атомами $u(r - r_n)$:

$$U(r) = \sum_{n=1}^N u(r - r_n) \quad (1)$$

где r_n – координата положения атома в цепочке. В данной работе в качестве потенциала взаимодействия частицы с атомом цепочки использовался экранированный кулоновский потенциал $U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right)$, где за функцию $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$ принималась аппроксимация Мольера:

$$\Phi_M(x) = 0.35e^{-0.3x} + 0.55e^{-1.2x} + 0.1e^{-6x},$$

где $x = r/a$.

В качестве потенциала взаимодействия между атомами цепочки использовался потенциал Морзе:

$$U(r) = D_e (1 - e^{-a(r-r_0)})^2 - D_0,$$

где r_0 – равновесное состояние; D_e – глубина потенциальной ямы.

Для моделирования данного процесса использовалась цепочка из 10 атомов углерода. Так как цепочка лежит вдоль одной оси, то расчет производился для двумерного случая. Моделируются два пучка протонов с одинаковым количеством частиц в каждом (рис. 1).

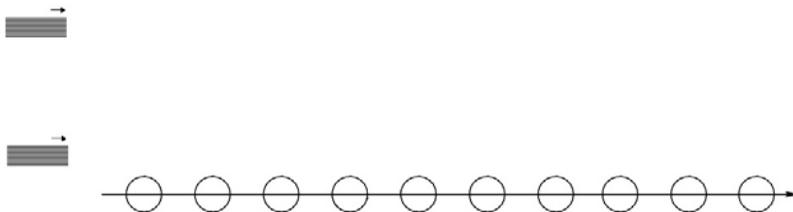


Рис. 1. Цепочка из 10 атомов углерода и два налетающих пучка протонов.

Расчет рассеяния частиц проводился как в классической механике. При помощи квазиклассического приближения рассчитываются амплитуда и фаза для каждой частицы в определенный момент времени. Амплитуда в некоторый момент времени рассчитывается следующим образом:

$$A_i = \frac{v_1 l_1}{v_2 l_2} A_1,$$

где v_1, v_2 – скорости 1 и 2 потоков соответственно;

l_1, l_2 – ширина 1 и 2 потоков соответственно;

A_1 – амплитуда в начальный момент времени, для простоты принимается равной 1.

Фаза для каждой частицы в определенный момент времени рассчитывается как действие в классической механике:

$$\varphi = \int \left(\frac{mv^2}{2} - U(r, t) \right) dt.$$

Вследствие рассеяния пучки пересекаются в некоторых точках пространства (рис. 2).

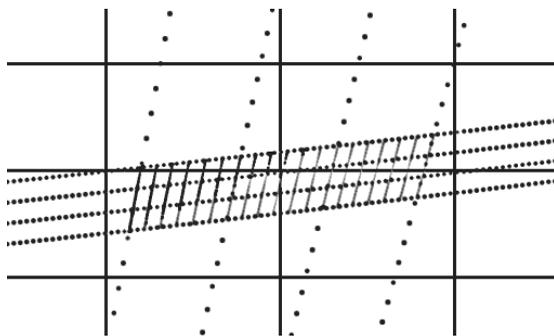


Рис. 2. Пересечение двух пучков протонов вследствие рассеяния.
В этих точках происходит сложение двух волновых функций

$$\psi = A_1 e^{i\varphi_1} + A_2 e^{i\varphi_2} = A e^{i\varphi}.$$

И происходит либо усиление, либо уменьшение амплитуды (рис. 3) и фазы (рис. 4).

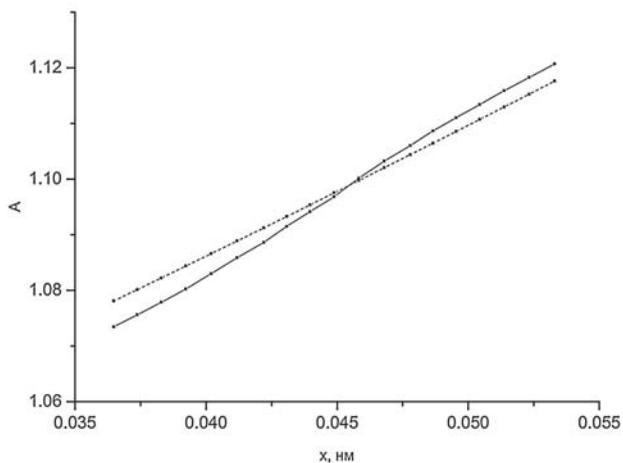


Рис. 3. Амплитуда крайней траектории 2 пучка (сплошным после сложения с 1 пучком; пунктирным до сложения).

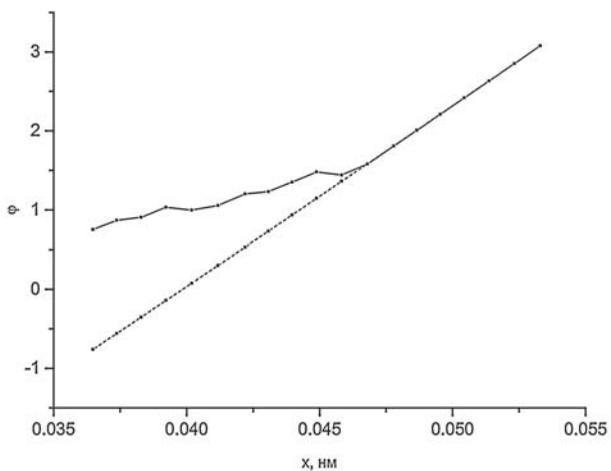


Рис. 4. Фаза крайней траектории 2 пучка (сплошным после сложения с 1 пучком; пунктирным до сложения).

Рассмотрены и получены данные для пучков с различным начальным энергиями и прицельными параметрами. Рассчитаны амплитуды и фазы для фронтов пучков в один тот же момент времени.

**АТОМНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ЯДЕРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
ДИФФУЗИИ КАНАЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ
ATOMIC, ELECTRONIC AND NUCLEAR DIFFUSION COEFFICIENT OF
CHANNELED PARTICLES**

В.П. Кошчев¹, Ю.Н. Штанов², Д.А. Моргун³, Т.А. Панина³

V. P. Koshcheev¹, Yu. N. Shtanov², D. A. Morgun³, T. A. Panina³

¹НИУ МАИ, филиал «Стрела», г. Жуковский, Московской обл., Россия

²ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет»,
филиал ТюмГНГУ в г.Сургуте, г. Сургут, Россия

³БУ ВО «Сургутский государственный университет», г. Сургут, Россия

E-mail: koshcheev1@yandex.ru

Simulation of deflection of electrons with energy of 855 MeV in the plane (111) channels bent crystal silicon is performed using a computer program TROPICS with the atomic diffusion coefficient.

В [1,2] наблюдали отклонение релятивистских электронов изогнутым кристаллом кремния. Компьютерное моделирование [3] с ядерным коэффициентом диффузии [4] и электронным [5] не описывает эксперимент [1]. В настоящей работе построен атомный коэффициент диффузии, с помощью которого описываются результаты [1-2].

Потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$ быстрой частицы с атомами кристалла представляет собой сумму потенциальной энергии взаимодействия быстрой частицы с ядрами атомов кристалла $U_{nuc}(r)$ и потенциальной энергии взаимодействия быстрой частицы с атомными электронами кристалла $U_{el}(r)$:

$$U(r) = U_{nuc}(r) + U_{el}(r). \quad (1)$$

Потенциальная энергия взаимодействия быстрой частицы с ядрами атомов кристалла имеет вид:

$$U_{nuc}(r) = \sum_n \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_n|}, \quad (2)$$

где $Z_1 e$, $Z_2 e$ — заряды быстрой частицы и атомов кристалла соответственно; \vec{r} — вектор, определяющий положение ядра налетающей частицы; \vec{r}_n — вектор, определяющий положение n -го ядра кристалла. Вектор \vec{r}_n может быть представлен как

$\vec{r}_n = \vec{r}_{n_0} + \delta\vec{r}_n$, где $\vec{r}_{n_0} = (a_x n_x, a_y n_y, a_z n_z)$ — вектор, определяющий положение n -го узла кристаллической решетки; a_x, a_y, a_z — периоды кристаллической решетки в направлении осей OX, OY, OZ соответственно; n_x, n_y, n_z — целые числа; $\delta\vec{r}_n$ — вектор смещения n -го атома из узла кристаллической решетки.

Потенциальная энергия взаимодействия быстрой частицы с атомными электронами кристалла имеет вид:

$$U_{el}(r) = -\sum_n \sum_{j=1}^{Z_n} \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_{n_j}|}, \quad (3)$$

где \vec{r}_{n_j} — вектор, определяющий положение j -го электрона n -го атома кристалла, причем $\vec{r}_{n_j} = \vec{r}_n + \delta\vec{r}_{n_j}$, $\delta\vec{r}_{n_j}$ — вектор, определяющий смещение j -го электрона n -го атома кристалла.

Многочисленное рассеяние каналированных частиц на электронах и ядрах атомов кристалла описываются с помощью компонент диффузионной матрицы

$$D(x, y) = \begin{pmatrix} D_{xx}(x, y) & D_{xy}(x, y) \\ D_{yx}(x, y) & D_{yy}(x, y) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Так как [6-7] корреляционная функция флуктуаций случайной силы является дельта-коррелированной, то эти компоненты имеют вид:

$$D_j(x, y) = \int dt_2 \overline{\delta\mathcal{F}_i(\vec{r}_1) \delta\mathcal{F}_j(\vec{r}_2)}, \quad (5)$$

$$\text{где } \delta\mathcal{F}_i(\vec{r}) = -\frac{\partial \delta U(r)}{\partial i}, i, j = (x, y).$$

Черта $\overline{(\dots)}$ означает усреднение как по квадрату модуля волновой функций атомов кристалла, так и по независимым тепловым колебаниям атомов кристалла [6-7]. Перепишем (5) с помощью (1-3) в виде:

$$D_j(x, y) = \int dt_2 \left[\overline{\delta\mathcal{F}_i^{nuc}(\vec{r}_1) \delta\mathcal{F}_j^{nuc}(\vec{r}_2)} + \overline{\delta\mathcal{F}_i^{el}(\vec{r}_1) \delta\mathcal{F}_j^{el}(\vec{r}_2)} + 2\overline{\delta\mathcal{F}_i^{nuc}(\vec{r}_1) \delta\mathcal{F}_j^{el}(\vec{r}_2)} \right]. \quad (6)$$

Первые два слагаемых описывают ядерный и электронный коэффициенты диффузии, а третье слагаемое учитывает вклад от экранирования ядра атомными электронами. Легко видеть, что третье слагаемое может быть отрицательно, так как заряды электронов и ядра атома противоположны. В [7-8] показано, что в непрерывном приближении ядерный и электронный коэффициенты диффузии в (6) совпадают с ядерным коэффициентом диффузии [4] и электронным [5]. Далее будет показано, что атомный коэффициент диффузии (6) будет меньше коэффициента диффузии [4] в области мак-

симальной ядерной плотности атомной цепочки. Одна из компонент атомного коэффициента диффузии каналированных частиц в окрестности изолированной атомной цепочки имеет вид ([6], см., также, [9-10]):

$$D_{xy}(x, y) = \frac{a_s}{v} \left[\left\langle \frac{\partial V(r_{\perp})}{\partial x} \frac{\partial V(r_{\perp})}{\partial y} \right\rangle_T - \left\langle \frac{\partial V(r_{\perp})}{\partial x} \right\rangle_T \left\langle \frac{\partial V(r_{\perp})}{\partial y} \right\rangle_T \right], \quad (7)$$

где $r_{\perp} = \sqrt{x^2 + y^2}$; $\langle \dots \rangle_T$ — усреднение по независимым тепловым колебаниям атомов кристалла; $V(r_{\perp})$ — потенциальная энергия взаимодействия каналированной частицы с изолированной атомной цепочки.

Для потенциала изолированного атома использовалось приближение Дойля-Тернера [11]. Для построения атомного коэффициента диффузии использовались вычислительные мощности видеокарты с поддержкой технологии CUDA [12]. Коэффициент диффузии [4,5] и атомный коэффициент диффузии представлены на рис. 1. На рис. 2 представлены экспериментальные [1] и расчетные угловые распределения электронов с энергией 855 МэВ, которые отклонялись (111) плоскостным каналом изогнутого кристалла кремния. Видно, что хорошее согласие между результатами эксперимента и моделированием наблюдается при использовании атомного коэффициента диффузии.

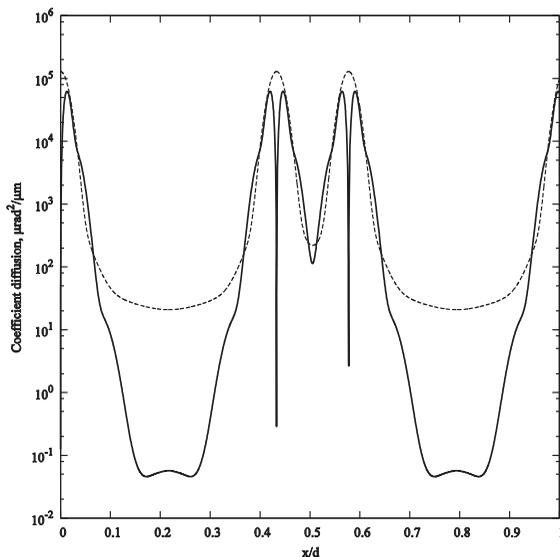


Рис.1. Атомный коэффициент диффузии [6] (сплошная линия) и суммарный коэффициент диффузии [4,5] (пунктирная линия) в окрестности атомных <110> цепочек кристалла кремния для электронов с энергией 855 МэВ.

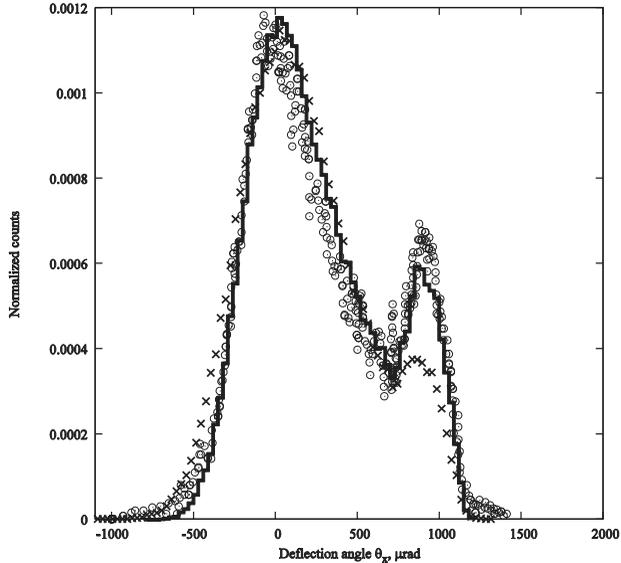


Рис.2. Угловое распределение пучка отрицательно заряженных частиц с энергией 855 МэВ в (111) плоскостном канале кремния. На рисунке эксперимент [1] обозначен кружками, результаты компьютерного моделирования: сплошная линия с использованием атомного коэффициента диффузии [6] и крестики – расчет с использованием суммарного коэффициента диффузии в приближении [4,5]. Радиус изгиба кристалла 33.5 мм. Разрешение детектирующей системы равнялось 30 мкрад.

- [1] Mazzolari A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 135503.
- [2] Wienands U., et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 074801.
- [3] <http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html>
- [4] Kitagawa M., Ohtsuki Y.H. // Phys. Rev. B. 1973. V.8. N 7. P. 3117-3123.
- [5] Линдхард Й. // УФН. – 1969. – Т. 99, вып.2. – С.249–296.
- [6] Кошеев В.П. // Изв. Вузов. Физика. 1997. № 8. С. 32 - 37.
- [7] Кошеев В.П., Моргун Д.А., Панина Т.А. // Стохастическая динамика эффекта каналирования в кристаллах и нанотрубках: монография. – Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. – 100 с.
- [8] Кошеев В.П., Моргун Д.А., Панина Т.А. // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73, №11. – С. 1586–1590.
- [9] Ольховский И.И., Садыков Н.М. // Труды 10 Вессоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, ч.1. М.: Изд-во МГУ, 1980. С.173.
- [10] Базылев В.А., Жеваго Н.К. Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. – М.: Наука, 1987. – 269с.
- [11] Doyle P.A, Turner P.S. // Acta Cryst. A. 1968. Vol. 24. P.390-397.
- [12] Борсков А.В., Харламов А.А. Основы работы с технологией CUDA. – М.: ДМК Пресс, 2010. 232 с.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАНАЛИРОВАНИЯ АТОМАРНОГО ПУЧКА В НАНОТРУБКАХ
ENERGY CHARACTERISTICS OF THE ATOMIC BEAM CHANNELING IN NANOTUBES

Лысова И. В.¹⁾, Михайлов А. Н.²⁾
Lysova I. V.¹⁾, Mikhailov A. N.²⁾

¹⁾*Кафедра ОиТФ*, Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия, arina@mail.ru

²⁾*Кафедра ОиТФ*, Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия, mikhailov88@mail.ru

In our work, we have attempted to examine the process of channeling atomic flux consisting of 100 particles. Basic atoms that were considered is O, H with initial energy is equal 5 eV. In the simulation, we used LAMMPS with developing interatomic potentials ReaxFF. Currently, we investigated the losses of atomic flux energy in the CNT with different geometry. We have found effects leading to deformation of the tube after a long channeling (3-5 picoseconds).

Введение.

Различные типы нанотрубок являются объектом будущих технологий. Предрекают использование нанотрубок в качестве сверхчувствительных газовых датчиков, использование их в создании будущих топливных элементов и применение в фильтрующих установках. В современных работах по взаимодействию частиц с углеродными нанотрубками (ОУНТ) в основном рассматривается каналирование ионов и протонов, а также заполнение метаном и водородом. В нашей работе мы провели расчёты по каналированию атомарного потока частиц из атомов водорода и кислорода в ОУНТ с хиральностью (10,0) и (11,9). В работе сделан уклон на исследование транспортных свойств ОУНТ и проведены расчёты по исследованию энергетических характеристик при каналировании атомов. Также в ходе эксперимента нами был обнаружен эффект закупорки канала из-за взаимодействия атомов с атомами трубки.

Модель.

Используемая модель построена так, что 100 атомов равномерно распределены внутри ОУНТ длиной около 60 нм. В начальный момент времени каждому атому присваивается одна и та же энергия 5 эВ с одинаковым для всех атомов направлением скорости вдоль оси трубки. В течение начального момента времени у некоторой части

атомов появляется дополнительная энергия, связанная с конфигурацией начального расположения атомов характеризующаяся быстрым отталкиванием от стенок ОУНТ (рис. 1).

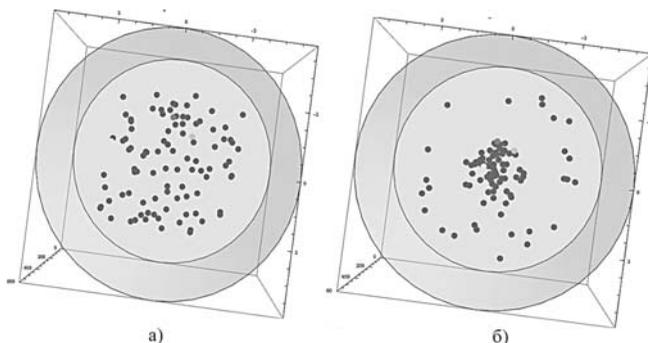


Рис. 1. Визуализация положения атомов внутри УНТ (10,0) в различные моменты времени. а) Первоначальное положение атомов. б) Расположение атомов после 2 фс. Атомы сосредоточились у оси нанотрубки после отталкивания от стенок УНТ.

Рассматриваемое время каналирования 6 пс. Шаг при моделировании для каждой итерации был взят равным 0.1 фс. Благодаря использованию потенциала ReaxFF в учет межатомного взаимодействия была принята и поляризация атомов.

Для моделирования процесса каналирования атомов внутри ОУНТ используется метод молекулярной динамики реализованный в программе LAMMPS[1]. В качестве потенциала описывающего взаимодействия всех типов атомов используется ReaxFF [2,3], который обеспечивает точный счет физического и химического поведения атомов с ОУНТ. В течение всего процесса каналирования температура ОУНТ поддерживалась равной 300 К. Суть компьютерного эксперимента заключается в том, что ОУНТ находится в периодических условиях. Таким образом, что атомы проканалировав до конца трубки, оказываются у её начала и сам процесс повторяется, пока трубка не начнет деформироваться. Общее время каналирования в таком случае составляет около 5-6 пс.

Для описания потенциального взаимодействия атомов использовался потенциал ReaxFF, способный обрабатывать тысячи атомов с квантово-химической точностью на

длительном временном масштабе до нескольких наносекунд. Полная энергия взаимодействия между атомами в таком случае описывается следующим образом:

$$E_{\text{полная}} = E_{\text{тип связи}} + E_{\text{кратность связи}} + E_{\text{угловая}} + E_{\text{торсионная}} + E_{\text{Вандервальсова}} + E_{\text{Кулоновская}}$$

где $E_{\text{тип связи}}$ - энергия, зависящая от типа связи между атомами, $E_{\text{кратность связей}}$ - энергия, зависящая от кратности связи атома, обычно самое максимальное значение кратности рассматривают не больше 4. При подсчете энергии $E_{\text{угловая}}$ выбирается такое её значение, чтобы был получен равновесный угол между связями. Для учета не связанных атомов в потенциале ReaxFF учитываются известные Ван-дер-вальсовское и Кулоновское взаимодействия.

Результаты и их обсуждение

Сам процесс моделирования завершился после значительной деформации ОУНТ, что соответствовало времени каналирования равного 6 пс. Начальная энергия для всех типов атомов задана одинаковой и равной 5 эВ. Соответствующая скорость для атомов водорода равна 0,309 А/фс, для атомов кислорода соответствующая этой энергии скорость равна 0,077 А/фс.

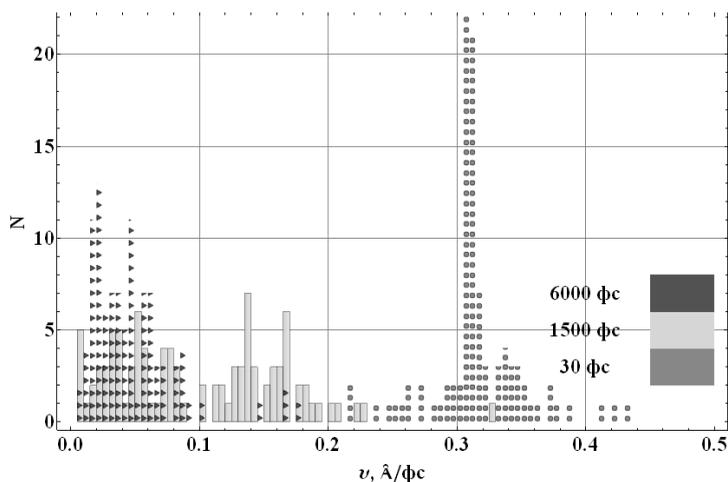


Рис. 2. Гистограмма распределения по скоростям для атомов водорода при каналировании в УНТ с хиральностью (10,0). На гистограмме представлены распределение в различные моменты времени: для 30 фс (кружки), 1500 фс (сплошной цвет) и 6000 фс (треугольники).

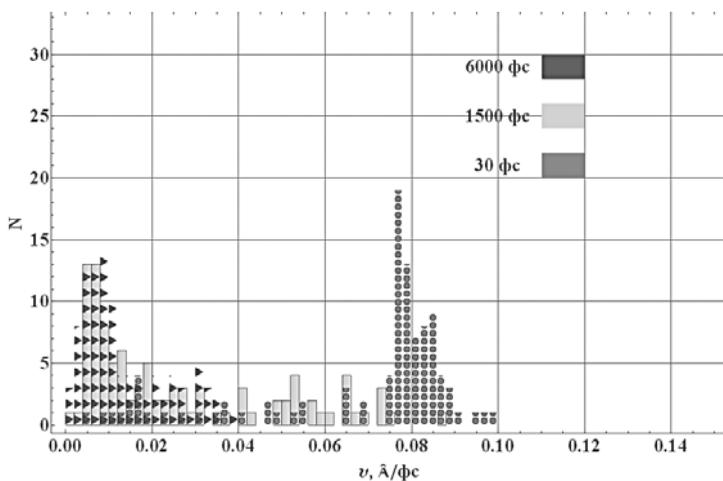


Рис. 3. Гистограмма распределения по скоростям для атомов кислорода при каналировании в УНТ с хиральностью (10,0). На гистограмме представлены распределение в различные моменты времени: для 30 фс (кружки), 1500 фс (сплошной цвет) и 6000 фс (треугольники).

Рассматриваемые типы трубок были подобраны так чтобы сравнить распределение по скоростям для атомов в трубках с различным по диаметру каналу. На рис. 2 и 3 представлены гистограммы распределения по скоростям для атомов водорода и кислорода для различных моментов времени в ОУНТ с хиральностью (10,0). Выяснилось, что при каналировании в местах образования связи атомов кислорода и водорода с атомами ОУНТ постепенно атомы ОУНТ начинают притягиваться, и трубка деформируется. Наглядно продемонстрировано поведение атомов в ОУНТ с различной хиральностью.

Литература

1. *Plimpton S. J.* // *J. Comput. Phys.* 1995. 1. P. 117
2. *Strachan A., Kober E. M., van Duin A. C. T.* // *J. Chem. Phys.* 2005. 122. P. 54502.
3. *Chenoweth K., van Duin A. C. T. and Goddard W. A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. 112. 1040.

**АНАЛИЗ СОСТАВА ОКИСЛЕННЫХ И ВОССТАНОВЛЕННЫХ ПЛЕНОК
ОКСИДА ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНО РАССЕЯННОГО ПУЧКА
ИОНОВ**

**ANALYSIS OF OXIDIC AND REDUCED GRAPHENE FILMS BY USAGE OF
BACKSCATTERED ION BEAM**

А.Д. Мокрушин¹, Е.В. Егоров¹, В.А. Смирнов²

A.D. Mokrushin¹, E.V. Egorov¹, V.A. Smirnov²

¹ИПТМ РАН, 142432, г. Черноголовка, РФ, E-mail: mad@iptm.ru

²ИПХФ РАН, 142432, г. Черноголовка, РФ

The change of atomic ratio O/C had been measured in graphene oxide film as a result of the heat action. It was utilized a Rutherford backscattering method (RBS) with H⁺ and He⁺ ion beams. The reduction process produces a substantial decrease of ratio O/C. Additionally we estimated the conductivity of the pristine and reduced grapheme oxide films.

Оксид графена (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса [1-4]. Слой водной суспензии ОГ толщиной 1-2 мм, нанесенный на плоскую твердотельную поверхность и высушенный при комнатной температуре, приводит к образованию пленки ОГ толщиной 200-500 нм. Она характеризуется максимальной степенью окисления, ее удельная проводимость не превышает величину 10⁻⁷ S/cm [2]. В процессе восстановления ОГ (это может быть тепловой прогрев при температуре около 150⁰С, ультрафиолетовое облучение или действие химических реагентов) его проводимость увеличивается и может достигать величин 1 – 2 S/cm [3]. Оксид графена не имеет постоянного состава; прежде всего он зависит от степени окисления. При максимальной степени окисления брутто-формула ОГ может варьировать от C₂O до СОН, т. е. может быть представлена формулой (C₂O)_x(СОН)_{x-1}, где 0<x<1 [3]. Отсюда следует, что для максимально окисленного ОГ атомное отношение О/С лежит в интервале от 0.5 до 1.0. Результаты элементного анализа пленки ОГ после ее просушки при температуре 60⁰С дают для величины О/С значение 0.64 [4]. Приведенные в этой же работе данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) пленок оксида графена, высаженных на поверхности кристаллического кремния, показали, что доля не окисленных атомов углерода составляет около 27% от общего их числа. Это

значит, что отношение О/С для этих пленок ОГ может достигать значения 0.73. Результаты работы [5], где также использовался метод РФЭС, свидетельствуют о резком уменьшении атомного отношения О/С после прогрева пленок ОГ при температуре 160-180⁰С как в вакууме, так и при нормальных атмосферных условиях. Нами проводились измерения величины О/С в пленках максимально окисленного (осадок водной суспензии ОГ после просушки при комнатной температуре) и частично восстановленного оксида графена (после термической обработки при температуре 160⁰С в течение трех часов). Дополнительно были проведены измерения удельной электропроводности и вольтамперных характеристик частично восстановленных пленок ОГ.

Количественное содержание атомов кислорода и углерода в исследуемых образцах определялось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов Н⁺ или Не⁺ с исходной энергией около 1.5 МэВ. бериллия. Измерения энергетических спектров обратно рассеянных ионов Н⁺ и Не⁺ проводились с использованием ионнопучкового комплекса Сокол-3 ИПТМ РАН, основой которого является электростатический ускоритель ЭСУ-2. Ток аналитического пучка составлял 10-15 нА при его стандартном диаметре около 1 мм. Локальное повышение температуры в пятне измерений не превышало 10⁰С. Для уменьшения влияния подложки образца на спектр обратно рассеянных ионов она не должна содержать элементы с большим порядковым номером. В нашем случае это были полированные пластинки из бериллия. Исследовались два типа пленок: осадок водной суспензии ОГ на бериллиевой подложке после естественного испарения воды при комнатной температуре (максимально окисленный ОГ) и остаточная пленка после проведения термического отжига. Обработка экспериментальных спектров РОР по специальной программе [6] дает содержание атомов кислорода и углерода в исследованных пленках. Далее легко найти величину отношения О/С, если предположить, что в процессе восстановления и облучения ионным пучком общее количество атомов углерода в исследуемом образце остается неизменным. Полученные значения О/С приведены в таблице наряду с оценками удельной электропроводности для окисленного и частично восстановленного оксида графена.

| Образец | О/С | б, S/cm |
|-----------------------------|-----|----------|
| Максимально окисленный ОГ | 0.9 | < 10(-7) |
| Частично восстановленный ОГ | 0.2 | 1 - 2 |

Видно, что в результате термического восстановления ОГ атомное отношение O/C существенно уменьшается, тогда как проводимость возрастает по крайней мере на семь порядков величины. В процессе отжига графеновые плоскости, являющиеся основными структурными элементами ОГ, очищаются от кислородсодержащих групп [2] и обеспечивают хорошую проводимость металлического типа. Об этом свидетельствуют и вольт-амперные характеристики (см. рисунок), полученные нами для двух пленок частично восстановленного ОГ. Толщины пленок отличаются примерно в два раза. Видно, что обе зависимости соответствуют закону Ома с величинами сопротивлений в районе 4 кОм и 8 кОм. Следует подчеркнуть, что линейный характер вольт-амперных характеристик сохраняется длительное время при комнатной температуре и нормальных атмосферных условиях.

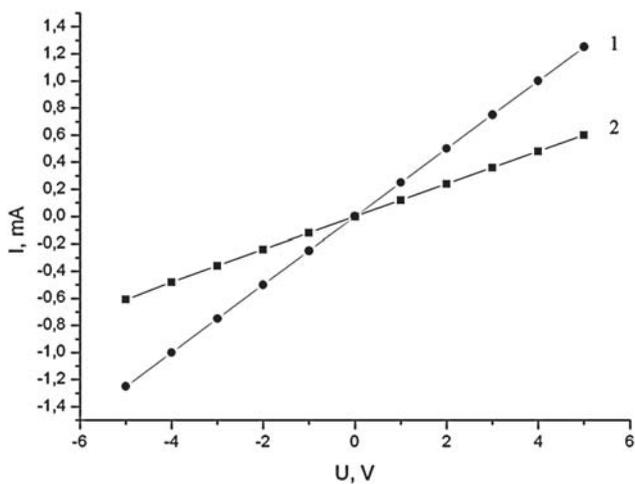


Рисунок. Вольт-амперные характеристики двух пленок частично восстановленного оксида графита. Толщина пленки 2 примерно вдвое превосходит толщину пленки 1.

1. R. Offeman, W. Hummers // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
2. В.А. Смирнов, Н.Н. Денисов, А.Е. Укше, Ю.М. Шульга // *ХВЭ*.2013. Т.47.№5.С.370.
3. А.Е. Алексенский, П.Н. Брунков, А.Т. Дидейкин и др. // *ЖТФ*.2013.Т.83.№11.С.67.
4. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, V.A. Smirnov et al. // *J. Power Sources*. 2014. V.245. P.33.
5. K.Yin, H.Li, Y.Xia, H.Bi, J.Sun, Z.Liu, L.Sun // *Nano-Micro Lett*.2011.V.3(1).P.51.
6. L.R. Doolittle // *Nuclear Instrum. Methods*. B9.1985. P.344.

**ГЛУБИНА ВЫХОДА РАСПЫЛЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ НАКЛОННОМ
ПАДЕНИИ ПЕРВИЧНОГО ПУЧКА
THE DEPTH OF THE OUTPUT FOR THE SPATTERED PARTICLES AT AN
INCLINED INCIDENCE OF THE PRIMARY BEAM**

А.Н. Пустовит

A.N. Pustovit

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем
технологии микроэлектроники и особых чистых материалов Российской Академии наук
(ИПТМ РАН), 142432, Черноголовка, Московская область, Россия,

E-mail: pustan@ipmt-hpm.ac.ru

This paper presents the analytical solution of the problem of calculation of the partial depth output sputtered particles depending on the type of ions of the primary beam and angle of incidence on a target containing impurity atoms.

Исследование процесса распыления материалов ионами средних энергий представляет перспективное направление для областей создания и диагностики материалов с новыми свойствами, необходимыми в различных областях науки и техники. С точки зрения развития теории процесса распыления диапазон исследований достаточно широкий. Он включает расчеты парциальных коэффициентов распыления многокомпонентных мишеней, парциальных глубин выхода распыленных частиц, энергетический спектр и зарядовый состав продуктов распыления и т. д. Одними из интереснейших величин являются парциальные глубины выхода распыленных частиц из многокомпонентных мишеней. Эти величины определяют модификацию поверхностного слоя мишени в процессе распыления, а в случае анализа поверхности методами, в основе которых лежит распыление поверхности анализируемых образцов, определяют разрешение по глубине для различных компонент продуктов распыления [1].

В последнее двадцатилетие расчеты парциальных глубин выхода распыленных частиц проводились, в основном, с помощью компьютерного моделирования [1,2]. Было установлено, что большинство распыленных частиц (более 80 %) испускается из приповерхностного слоя толщиной около 0,5 нм для энергий бомбардировки до 90 кэВ.

Другим важным результатом выполненных расчетов является то, что более легкий элемент двухкомпонентной мишени может испускаться со значительно большей глубины, чем тяжелый элемент [3]. Это может приводить к изменению состава приповерхностного слоя в процессе распыления материала ионным пучком.

Вместе с этим, необходимо отметить, что в литературе практически отсутствуют работы, в которых приводятся аналитические формулы для вычисления парциальных глубин выхода распыленных частиц. Кроме того, интерес представляют зависимости парциальных глубин выхода распыленных частиц от сорта бомбардируемых ионов и угла их падения на мишень.

Задачей настоящей работы является разработка физической модели для расчета парциальных глубин выхода распыленных частиц в зависимости от вида бомбардируемых ионов и угла их падения на мишень.

Для решения задачи ограничимся рассмотрением случая прямого выбивания атомов мишени первичными ионами без учета вторичных каскадов. Проведем вычисление максимальной глубины выхода примесной частицы, предположив, что её энергия на поверхности образца равна нулю. Кинематическая схема для расчета парциальных глубин выхода распыленных частиц представлена на рисунке.

Первичный ион (масса атома m_1 , атомным номером Z_1) с энергией E падает в точке В на мишень (масса атомов мишени m_2 и атомный номер Z_2) под углом β относительно нормали к поверхности образца, содержащего атомы примеси с массой m_3 и атомным номером Z_3 . Пройдя путь BD на глубине h (ED) по нормали от поверхности мишени первичный ион в результате предыдущих соударений имеет энергию E_1 и выбивает в точке D атом примеси из положения равновесия под углом θ_2 относительно направления своего движения, сообщая при этом примесному атому кинетическую энергию E_x . Примесный атом, пройдя путь DF , достигает поверхности в точке F и обладает конечной нулевой энергией. Связь между

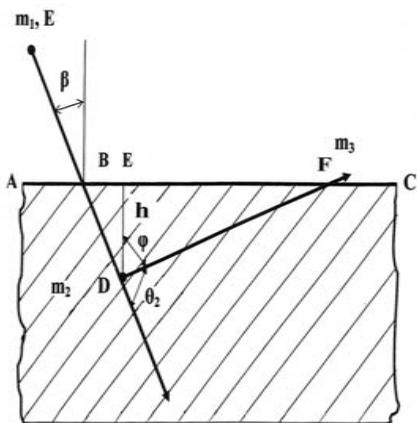


Рис.

физическими величинами установим по формулам, приведенным в [4] без учета неупругих потерь энергии.

Средний пробег иона в мишени $R_{12}(E, E_1)$, равный отрезку BD на рисунке, с начальной E до обладания энергией E_1 равен:

$$R_{12}(E, E_1) = \int_{E_1}^E N/S_n(E) dE = A_{12}[E^{2/s} - E_1^{2/s}] = h / \cos \beta, \quad (1)$$

где: N – плотность числа атомов в мишени, s – степенной показатель в потенциале взаимодействия Линдхарда-Нильсена-Шарфа, $S_n(E)$ – сечение упругого ядерного торможения иона, коэффициент $A_{12} = s^2 [2a (m_1 + m_2)^{s-1} / m_1^{s/2} m_2^{s/2-1} Z_1 Z_2 q^2 k_s]^{2/s} / \{4\pi N a^2 V_1^2 V_2 [4a^2(2a + d)^{-2}(1 + 3d/4a)]^{1-1/s}\}$,

d – среднее межатомное расстояние в твердом теле, $a = 0.8853 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ – длина экранирования, a_0 – боровский радиус, V_1 и V_2 – бета-функции, q – заряд электрона.

Средний пробег примесного атома в мишени $R_{32}(E_x, 0)$, равный отрезку DF на рисунке, с начальной E_x и конечной нулевой энергией равен:

$$R_{32}(E_x, 0) = A_{32} E_x^{2/s} = h / \cos \varphi, \quad (3)$$

где выражение для коэффициента A_{32} аналогично выражению для коэффициента A_{12} (2) с заменой Z_1 , m_1 на Z_3 и m_3 .

Связь между энергиями E_x и E_1 задается уравнением [4]: $E_x = E_1 \gamma \cos^2 \theta_2$,

где $\gamma = 4 m_1 m_2 / (m_1 + m_2)^2$ – приведенная масса.

Углы β , φ и θ_2 связаны уравнением: $\beta + \varphi + \theta_2 = \pi$.

Система уравнений (1), (3) – (5) позволяет установить зависимость глубины выхода расплывших частиц h от параметров: первичного пучка (m , Z и β), материала мишени (m , Z) и расплываемой примеси (m , Z).

Последовательно исключая методом подстановки из системы уравнений (1), (3) – (5) величины φ , E_x и E_1 получаем следующее равенство:

$$1/h = \{1/[R_{p12}(E, 0) \cos \beta]\} - \{1/[\gamma^{2/s} R_{p32}(E, 0) \cos(\beta + \theta_2) \cos^{4/s} \theta_2]\}, \quad (6)$$

где $R_{p12}(E, 0)$ и $R_{p32}(E, 0)$ полные средние пробеги бомбардирующего иона и примесного атома с начальными энергиями E в материале расплываемого образца.

Используя равенство (5) уравнение (6) можно представить в следующем виде:

$$1/h = \{1/[R_{p12}(E, 0) \cos \beta]\} + \{1/[\gamma^{2/s} R_{p32}(E, 0) \cos \varphi \cos^{4/s} \theta_2]\}. \quad (7)$$

Область расчетов по уравнениям (6) и (7) ограничена углами:

$$\varphi < \pi / 2, \quad \beta + \theta_2 > \pi / 2. \quad (8)$$

Уравнения (6) и (7) определяют зависимость максимальной глубины выхода примесной частицы от параметров бомбардируемых ионов, мишени и самой примесной частицы. Очевидно, что для глубин меньших h также возможен выход выбитых вторичных частиц на поверхность мишени для рассмотренных условий. Но при этом их энергия не равна нулю.

Члены в уравнениях (6) и (7) $R_{p12}(E, 0) \cos \beta$, $R_{p32}(E, 0) \cos(\beta + \theta_2)$ и $R_{p32}(E, 0) \cos \varphi$ соответствуют проекциям полных средних пробегов бомбардирующего иона и примесного атома с начальными энергиями E в материале распыляемого образца на направление по нормали к поверхности мишени.

Уравнения (6) и (7) позволяют рассчитать процесс самораспыления, т. е. случай, когда массы и атомные номера всех вовлеченных в процесс частиц совпадают.

[1] К. Виттмак, В кн. Распыление под действием бомбардировки частицами. Выпуск III, под ред. Бериша Р. и Виттмака К., М.: Мир, с.237, 1998.

[2] V.I. Shulga, W. Eckstein, Nucl. Inctr. and Meth. B., 145 (1998) 492.

[3] W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Inctr. and Meth. B. 132, N 7-8 (1985) 727.

[4] А.Н. Пустовит, Известия РАН. Сер. физическая. 2010, Т. 74, № 2 (2010) 184.

**РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР ПРИ ПАДЕНИИ
МНОГОЗАРЯДНОГО ИОНА НА УЛЬТРАТОНКУЮ ПЛЕНКУ**

**ESTIMATION OF PROBABILITY OF POROUS FORMATION AT MULTICHARGE
ION INCIDENCE ON THE ULTRATHIN FILM**

Г.М. Филиппов*, В.А. Александров[#]

G.M.Filippov*, V.A.Aleksandrov[#]

* Чебоксарский Политехнический Институт (филиал) Московского университета машиностроения (МАМИ), Чебоксары, ул. П. Лумумба, 8, РФ
filippov38-gm@yandex.ru

[#]Чувашский Государственный Университет, Чебоксары, Московский пр. 15, РФ

Расчеты, проведенные в рамках волновой механики, позволяют объяснить новые экспериментальные данные по образованию пор в ультратонких углеродных пленках движущимися атомными ионами с большим положительным зарядом.

Недавно проведенные эксперименты [1,2] показали, что при пролете многозарядных ионов типа Xe^{+35} с энергиями порядка нескольких десятков кэВ сквозь углеродную пленку толщиной порядка 1 нм могут образоваться поры с диаметром порядка одного-двух десятков нм. Поры создаются отдельными ионами, причем потребности в последующем отжиге не возникает. Существует некоторое пороговое значение заряда иона, при котором наблюдается образование пор. Имеющееся объяснение явления [1] основано на предположении о возникновении ридберговских состояний ионов, возникающих на этапе подлета к пленке вследствие захвата электронов из пленки на некоторые высоколежащие уровни в поле иона с образованием так называемого «полого» атома. Механизм дальнейшего процесса образования пор того размера, который наблюдался в эксперименте, насколько нам известно, не подтвержден конкретными расчетами. В данной работе предлагается другая теория явления, основанная на волновых свойствах частиц.

Заметим, что размеры пор, найденных экспериментаторами, довольно близки к оцениваемым размерам волновых пакетов многозарядных ионов ксенона, попадающих на мишень после вылета из ускорителя. Эти размеры теоретически могут быть оценены формулой $\delta_{\min} = \sqrt{L/k}$, определяющей минимальный размер волнового пакета частицы, прошедшей в вакууме расстояние L и обладающей импульсом $p = \hbar k$. Для иона Xe^{+35} с энергией 40 кэВ, прошедшего расстояние $L = 10$ см расчет дает $\delta_{\min} = 15$ нм. Мы полагаем, что поры образуются путем простого «продавливания» углеродной

пленки толщиной 1 нм движущимся волновым пакетом. Мы приводим вычисления, подтверждающие данную точку зрения.

Приведем некоторые соображения, проясняющие процесс образования поры движущимся волновым пакетом многозарядного иона. Везде, где не указано явно, используются атомные единицы. Начальный поперечный размер пакета имеет порядок 15 нм. Это расстояние намного превышает толщину пленки, равную 1 нм. Количество атомов углерода, содержащихся в площади будущей поры диаметром 15 нм, порядка 11000. Из них только 380 атомов находится на боковой поверхности цилиндрической поры.

Волновой пакет иона Xe^{+35} с энергией 40 кэВ движется со скоростью 0,105 и проходит мимо каждого атома углерода за время порядка 2600. В течение короткого периода взаимодействия с пленкой волновой пакет остается в почти невозмущенном состоянии. Это время составляет порядка 0,2 фс.

При входе в пленку пакет сталкивается с потенциальным барьером, высоту которого можно оценить путем усреднения потенциала Мольера по ячейке Вигнера-Зейтца. Оценка высоты барьера дает значение порядка $\bar{U} \sim 1.3$ кэВ. В результате отражения от барьера волновой пакет оказывает на электронную систему пленки некоторое давление, которого недостаточно для выталкивания части пленки с образованием поры. Отметим, что наличие упомянутого давления присуще только квантово-механической природе явления и не может быть объяснено взаимодействием пленки с движущимся классическим точечным объектом.

При проникновении вглубь пленки пакет сталкивается с рядами плотно упакованных атомных остовов, где взаимодействие значительно сильнее. Давление усиливается при увеличении заряда налетающего иона. При достаточно большой величине заряда оказывается возможным одновременное выталкивание из пленки всех плотноупакованных рядов атомов, покрываемых волновым пакетом.

Каждый граничный атом в пленке, оказавшийся в поле влияния пакета, связан с соседним атомом в остальной части пленки. Энергия связи имеет величину порядка 4.5 эВ (см., например, в [5]). Полная энергия связи выделенной части пленки оценивается величиной около 1700 эВ. В то же время экспериментальное значение энергетических потерь иона Xe^{+35} в пленке составляет 2,5 кэВ/нм. Отсюда видно, что энергии, теряемой ионом в пленке, хватает на отрыв цилиндрической части пленки с образованием поры. Оставшаяся часть энергетических потерь, по-видимому, идет на придание выталкиваемой части некоторой скорости. После выталкивания цилиндрического кластера волновой пакет проходит через пленку без значительного изменения своего состояния.

Нами был проведен численный расчет процесса прохождения пакета иона Xe^{+35} через одиночный атом углерода в классическом (не-квантовом) случае. Вследствие тепловых колебаний атомов углерода в пленке потенциал взаимодействия становится эффективным температурным. На рисунке 1 приведена соответствующая потенциальная энергия взаимодействия.

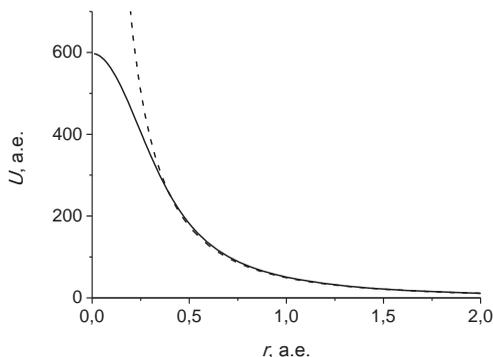


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия атома углерода с ионом Xe^{+35} . Штриховая кривая – для потенциала атома углерода Мольер, сплошная кривая – для эффективного температурного потенциала Мольер (20°C).

Средняя сила, действующая на один атом углерода в процессе рассеяния, согласно оценке в рамках классической механики, имеет величину, недостаточную для отрыва диска диаметром 15 нм от пленки с образованием соответствующей поры. Однако ввиду когерентного взаимодействия различных частей волнового пакета с упорядоченной структурой пленки имеет место N -кратное увеличение амплитуд рассеянных волн и соответствующее N^2 -кратное увеличение интенсивности отраженного потока вероятности. Данного эффекта оказывается достаточно для образования поры.

1. R. Ritter, R.A.Wilhelm, M. Stöger-Pollach, R. Heller, A. Mücklich, U. Werner, H. Vieker, A. Beyer, S. Facsko, A. Götzhäuser, and F. Aumayr, Appl. Phys. Lett., 102 (2013) 063112.
2. R. Ritter et al., Ion-Surface Interactions (Proc. XXI Int.Conf. ISI-2013, August 22-26, Yaroslavl', RF) 2 (2013) 55.
3. I. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, Y. Kwon, J. Kim, Oak Ridge National Laboratory, Cohesion Energetics of Carbon Allotropers: Quantum Monte Carlo Study, TN 37831, USA.

**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**

Ambient Pressure MeV Secondary Ion Mass Spectrometry.

Roger Webb, Julien Demarche, Vladimir Palitsin, Geoff Grime, Lidija Matjacic and
Brian Jones
Surrey Ion Beam Centre,
University of Surrey,
Guildford, GU2 7XH, UK

Introduction

The Surrey Ion Beam Centre (IBC) has set up fully a ambient MeV SIMS system using a 2MV tandem accelerator to produce focused (submicron) MeV primary ions^[1] to perform surface analysis measurements with the time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) technique. Other AP mass spectrometry techniques, such as matrix assisted laser desorption ionisation (AP-MALDI) or desorption electrospray ionisation (DESI), have already clearly demonstrated the importance and usefulness of this type of analysis without the problems associated with sample preparation for analysis in vacuum. However, due to limitations associated with lateral resolutions in MALDI and DESI (about 50 microns in the case of MALDI due to the matrix crystal and laser spot size limitations), a highly focused MeV primary ion source – which is capable of being focussed to better than 100nm^[1] - could potentially be a better alternative for AP molecular imaging.

It is well known that MeV primary ions impacting a sample surface result in desorption (or “electronic sputtering”) and ionisation of heavy (above 10’s of kDa) molecules. During the past twenty years, researchers have analysed protein ions with molecular weights as high as 45,000 Da^[2] using the Plasma Desorption Mass Spectrometry (PDMS - or Fission Fragment Ionisation) technique. This technique makes use of the high energy fission fragments from the radioactive source, ²⁵²Cf. The large molecular masses and reduced fragmentation seen in electronic sputtering can be attributed to the energy deposition mechanism: for the case of MeV primary ions impinging on a solid almost the entirety of the PI’s kinetic energy transferred to the top monolayers of the sample is through electronic stopping; whereas in the case of a keV cluster impact, for example, the energy on the surface is deposited through nuclear stopping. This MeV-induced desorption process is found to only be effective (in terms of generating mass spectra) in insulators, making this technique well-suited for analysis of large biomolecules without the added complication of being sensitive to the substrate^[3]. However it is not easy to focus high energy heavy ions produced as fission fragments and hence this technique does not lend itself to imaging easily.

Results obtained by a group of researchers in Kyoto^[4] suggest that MeV primary ions from a Tandem accelerator can provide the necessary secondary ion yields for imaging heavy (above 1000 Da) molecules at the much desired submicron lateral resolutions, which would allow for single-cell molecular imaging. We have already shown^[5] high resolution images in vacuum using a 10 MeV O⁴⁺ beam and demonstrated simultaneous collection of SIMS, RBS and PIXE images. These are reproduced in figure 1.

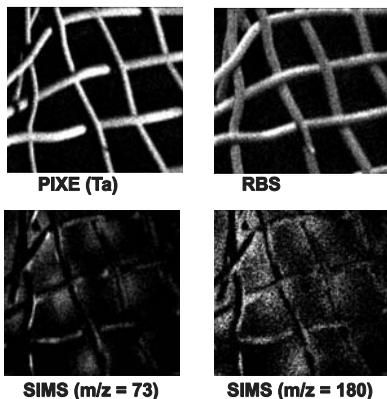


Figure 1: Simultaneous PIXE, RBS and SIMS spectra obtained from analysis using a 10MeV O^{4+} beam on a Ta mesh on carbon tape. Note that the SIMS is sensitive to the organic glue in the tape but does not see the mesh and RBS and PIXE are sensitive to the conducting mesh but blind to the glue. Taken from reference 5.

Initial Atmospheric Pressure Results

Figure 2 shows a picture of the arrangement of the ambient pressure MeV-SIMS system that has been constructed at Surrey on the end of the external beam line. Samples can be placed in front of the external beam. There is nothing in front of the beam line so that samples of almost any size and shape can be accommodated.

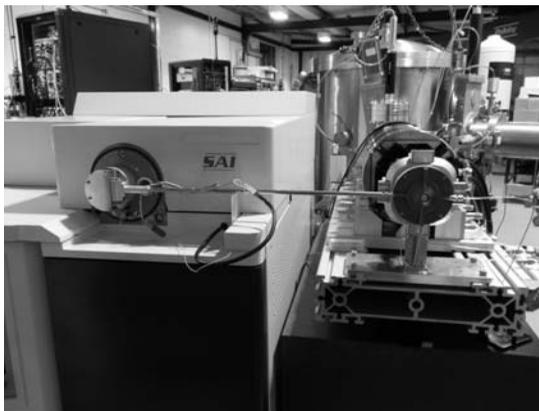


Figure 2: External beam arrangement of the ambient pressure MeV-SIMS setup on the Surrey external microbeam. A 0.5m capillary links the ambient pressure mass spectrometer on the left with the exit nozzle of the external beam on the right.

A liquid sample was prepared containing traces of cocaine. The sample was measured in full ambient conditions along with a sample not containing cocaine. The spectra were normalised and subtracted one from the other and the result is shown in figure 3 below. The spectrum shows an expected peak at mass 303 and other peaks are found

at masses 122, 179 and 198 which are characteristic of fragments from cocaine. The spectrum was obtained using an 8MeV O^{4+} external beam.

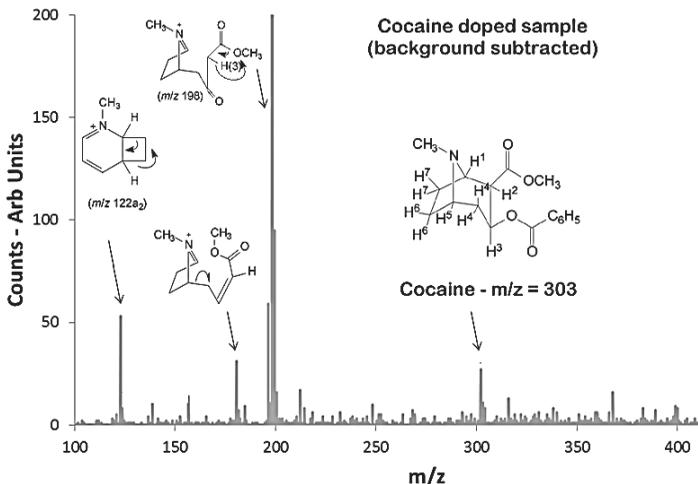


Figure 3: Fully ambient mass spectrum from cocaine doped sample. The spectrum has been background subtracted.

PTFE is readily sputtered in the presence of oxygen and hence in ambient conditions the sputtering yield is high. Many complexes are formed and the mass spectrum is very full with many peaks associated with the repeat components of the main polymer chain. The spectrum in figure 4 was recorded using an 8.8MeV O^{4+} beam and shows the high number of high molecular mass components detected.

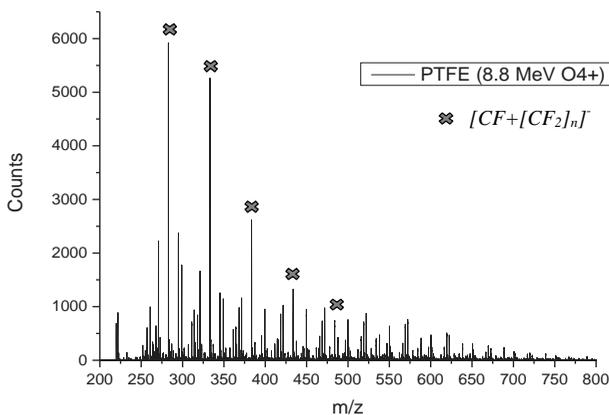


Figure 4: Fully ambient mass spectrum of PTFE sample.

Having successfully demonstrated that mass spectra can be achieved from a single spot, above, the beam is focussed to $\sim 4\mu\text{m}$ and raster scanned across a sample of PTFE with a copper grid over it. The copper grid is invisible to the MeV-SIMS analysis as the sputtering yield from MeV ions in conductors is very small. However the yield from the PTFE is high and is readily observed. The system has four X-ray detectors which easily pick up the PIXE signal generated by the 8.8MeV O ions. By combining the images we can see below - figure 5 - a fully ambient MeV-SIMS and PIXE image. This is the first such image ever recorded.

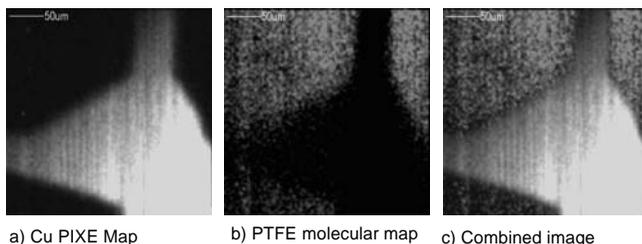


Figure 5: A fully ambient molecular image of PTFE under a portion of a copper grid. The image was taken using an 8.8MeV O^{3+} beam with spatial resolution $\sim 4\mu\text{m}$.

Conclusions

We have demonstrated the collection of single mass spectra at fully ambient conditions using an external MeV heavy ion beam. When coupled with heavy ion PIXE the technique is potentially very powerful in obtaining full molecular and elemental images without having to move to vacuum conditions.

References

1. Merchant MJ, Grime GW, Kirkby KJ, Webb RP, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **260**(1), pp8-14, 2007
2. Bergquist J, Hakansson P, Sundqvist B, Zubarev R, *International Journal of Mass Spectrometry*, **268**, pp73-82, 2007
3. Salehpour M, Hakansson P, Sundqvist B, Widdiyasekera, *NIMB*, **13**, pp278-282, 1986
4. Nakata Y, Honda Y, Ninomiya S, Seki T, Aoki T, Matsuo J, *Journal of Mass Spectrometry*, **44**(1), pp128-136, 2009
5. Jones BN, Palitsin V, Webb RP, *Nuclear Instruments & Methods*, **B268**, pp1714-1717, 2010

Grazing Incidence Fast Atom Diffraction (GIFAD) and Molecular Beam Epitaxy.

From picometer to micrometer sensitivity on cm scales.

P. Atkinson^{1,2}, M. Eddrief^{1,2}, F. Finocchi^{1,2}, V. Etgens³, M. Debiossac⁴, A. Zugarramurdi⁴, A. Borisov⁴, M. Mulier⁴, B. Lalmi⁴, A. Momeni^{4,5}, H. Khemliche⁴ and P. Roncin⁴

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7588, INSP, F-75005 Paris, France

²CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

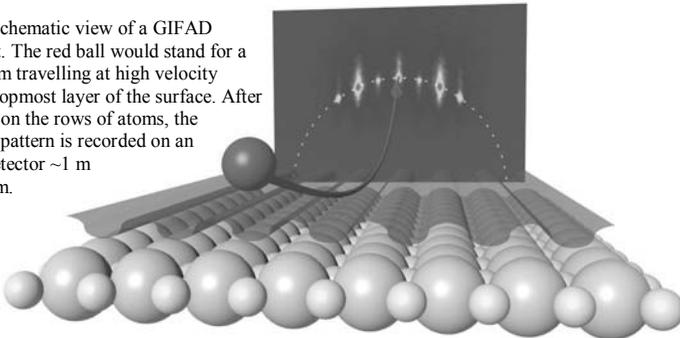
³VeDeCom-Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, Versailles, France

⁴ISMO UMR8214 CNRS-Université Paris-Sud, Orsay F-91400, France

⁵Univ. Cergy Pontoise, F-95031 Cergy, France

Diffraction of thermal energy helium atoms on surfaces was discovered almost hundred years ago by Esterman and Stern before developing as a surface sensitive tool for surface science. More recently, we have discovered a new diffraction regime where keV helium atoms are used under grazing angle of incidence on crystalline surfaces [1-4] as a new technique to probe the surface electronic density. We will present our latest achievements [3,4] obtained inside a Molecular Beam Epitaxy (MBE) chamber installed at the INSP, Paris. First we will briefly introduce the specificity of GIFAD and then two distinct modes of operation. First we will illustrate the level of details that can be retrieved from the analysis of a well prepared surface and, then we will describe results obtained during the growth process.

Figure 1. Schematic view of a GIFAD experiment. The red ball would stand for a helium atom travelling at high velocity above the topmost layer of the surface. After diffraction on the rows of atoms, the diffraction pattern is recorded on an imaging detector ~1 m downstream.



GIFAD uses the same geometry as reflection high energy electron diffraction RHEED commonly used in MBE Vessel and it produces somewhat comparable images made of diffractions spots sitting on a Laue circle. However, in GIFAD only one Laue circle is usually observed [5] indicating that the surface is seen as made of alignment of atoms (rows) rather

than made of individual atoms. From the theoretical point of view this corresponds to the axial channeling approximation [5] indicating that, when the beam is well aligned along a crystal axis, with an angle θ with respect to the surface plane, then the diffraction image can be understood as due to an effective helium atom impinging perpendicular to the surface with an effective energy given by $E_{\perp}=E_0 \sin^2 \theta$ i.e. to a momentum $k_{\perp}=k_0 \sin \theta$ equal to the radius of the Laue circle. This effective particle probes the electronic density profile averaged along the direction of the beam and the intensity of the diffraction spot is therefore, in its simplest form (namely the Hard Wall model), a squared Fourier-like transform of the corrugation function; GIFAD is comparatively easy to interpret, at least qualitatively.

In terms of geometry, GIFAD can directly replace RHEED in a MBE vessel, however we have chosen to install both techniques in order to better understand their respective advantages. As a general remark, GIFAD is more demanding in terms of surface quality. At the beginning of the day, RHEED would produce a very good diffraction diagram while GIFAD would not. Most often, a gentle annealing is enough to recover a diffraction pattern. This suggests that GIFAD is very sensitive even to minor concentration of various physisorbed or weakly chemisorbed species from the background pressure even at 10^{-11} mb pressure range. The first operation mode of GIFAD is to provide high resolution diffraction images of the surface (fig. 2). In this mode, comparatively long exposure time up to a minute are needed to allow good enough statistics.

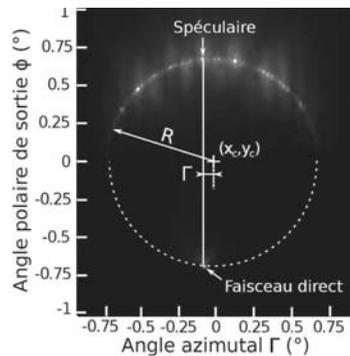


Figure 2. High resolution diffraction pattern recorded with 400 eV helium atoms on a GaAs (001) surface at 530°C and aligned close to the [1-10] direction. The angle of incidence is such that the equivalent energy is 58 meV.

With such high resolution images, it is already possible to extract the main feature of the shape of the surface electronic density profile by comparison with models. More interesting, in case a new presumably unknown system a diffraction chart where the incidence angle is progressively varied can also be recorded semi automatically (in principle). Such image is displayed in figure 3 showing a specific two link chain pattern repeated several times. We have shown that such images can be qualitatively interpreted with simple ray tracing model where diffraction is supposed to be dominated by the flat part of the He-surface potential (believed to be proportional to the surface electronic density)

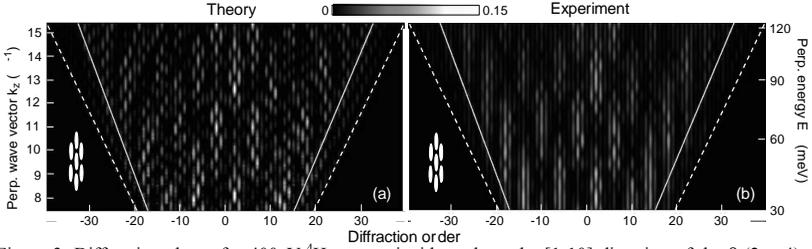


Figure 3. Diffraction charts for 400eV ^4He atoms incident along the $[1-10]$ direction of the $\beta_2(2 \times 4)$ phase of GaAs(001). The panels of the figure correspond to (a) theoretical S-matrix calculations and (b) experimental data obtained by changing the incident angle. The azimuthal misalignment angle Γ (defined in fig.2) is such that the momentum component of the incident beam $k_x \approx -2G_x$. The intensity of the diffracted beams is displayed as function of the diffraction order (horizontal axis) and momentum of the incident beam perpendicular to the surface k_z (vertical axis). The momentum k_z is measured in \AA^{-1} . On the right vertical axis we give the corresponding perpendicular energy $E_{\perp} = k_z^2/2M$. The dashed lines delimit the region between closed and open diffraction channels. The green continuous lines show the position of the classical rainbow due to the shallow potential valley between the two topmost arsenic dimers.

A simplified version is exposed here relying on a paraxial ray tracing formula for the phase difference for rays bouncing at different location $M(x_m, z_m)$ and $N(x_n, z_n)$; $a_m - a_n = jG_x(x_m - x_n) + 2k_z(Z(x_m) - Z(x_n))$ where $G_x = 2\pi/L_x$ the reciprocal lattice vector associated with the lattice period $L_x = 16\text{\AA}$. On all diffraction orders, a high oscillation frequency close to

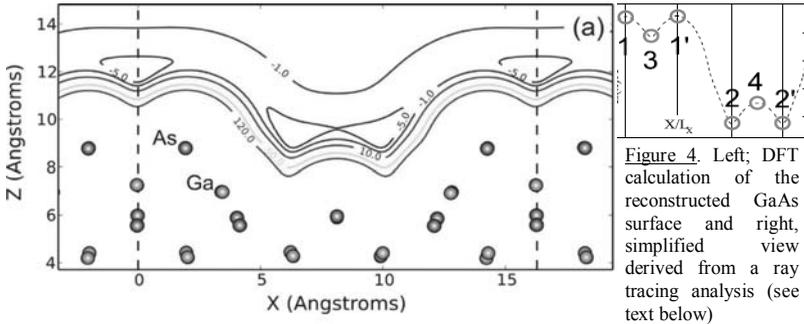


Figure 4. Left; DFT calculation of the reconstructed GaAs surface and right, simplified view derived from a ray tracing analysis (see text below)

0.9\AA^{-1} is observed in k_z indicating that a corrugation amplitude of 3.6\AA exists in the unit cell. From one diffraction order to the next, maxima are changed into minima indicating that the maxima and minima are shifted by $L_x/2$. Another salient feature is that every fourth diffraction order seems to be extinct whatever the incoming wavelength and this is only achieved with two scattering point having the same z coordinates, but separated by $L_x/4$. Then the distinct two link chain pattern is repeated every eight diffraction orders in k_x and every 4.5\AA^{-1} in k_z indicating a lower corrugation of 0.72\AA associated with scattering points

separated by $L_x/8$. Finally, altogether a simple solution to these constraints is proposed with six scattering center in the insert of fig 4.

In practice though we have performed a state of the art DFT calculation of both the GaAs $\beta_2(2 \times 4)$ reconstruction and of the He-surface interaction energies (fig. 4) followed by an exact quantum diffraction code. We were puzzled that both theory and experiment were showing a very high level of details without being able to superimpose one to the other. It is only after a slight shift of the energy scale by few meV that the fair agreement depicted in figure 3 was achieved suggesting that the Van der Waals contribution was slightly overestimated. In terms of interaction potential, the value for the depth of the attractive well derived from our adjustment to experiment is perfectly in line with previous evaluations of -8.7 meV [6]. An overall sensitivity in the pm range can be achieved in the vertical dimension together with lateral resolution of 10 pm. Note that below 30 meV, it should be possible to measure accurately this Van der Waals contribution by observing the bound state resonances [7] as was actually done recently with GIFAD on LiF targets [1]. Note also that all these data were recorded around 550°C whereas thermal energies helium scattering were usually performed at liquid nitrogen temperatures. This is due to the grazing scattering geometry in which the projectile is not reflected by a unique scatterer but undergoes a succession of weaker elementary deflections providing a drastic reduction of the Debye-Waller factor. Since helium atoms are reflected few Å above the last atomic plane, GIFAD images have no contribution from the under-layers allowing accurate determination of the top layer alone.

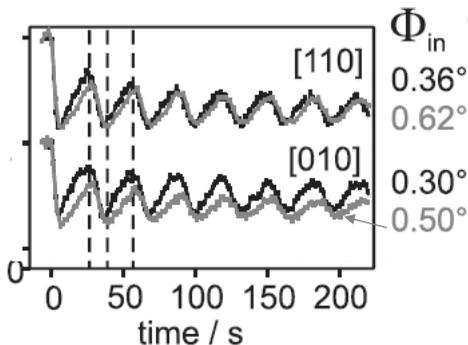


Figure 5. GIFAD intensity integrated on the Laue circle during MBE homoepitaxy of GaAs under 10^{-5} mb exposure to As at 600°C. All parameter are kept constant and the angle of incidence denoted here Φ_{in} , as well as the direction of observation have been changed. As a main result, the GIFAD oscillations are all in phase. The growth rate was here around 30 second for one layer but could reach few layers per second, at a price of a lower statistics.

Aside from very detailed diagnostic of the initial or final layer, Molecular Beam Epitaxy requires an accurate control of the deposition rate. This is usually achieved at the single layer level by counting the intensity oscillations of the RHEED signal. We have been able to observe these oscillations with a high contrast ratio comparable to the best RHEED

oscillations. One important difference being that, with GIFAD all diffraction order were found to oscillate in phase whatever the direction of observation (e.g. along [110] or [010]) and whatever the projectile energy or angle of incidence. This specific feature simplifies the interpretation; a maximum in the diffracted intensity actually corresponds to the completion of a layer. This is a consequence of the absence of penetration; the observed oscillations are simply due to the oscillations of the surface reflectivity which is governed by the presence of topologic defect at the surface. Since ad-atoms produce a larger effect than voids, saw tooth shape oscillations are observed, with an abrupt decrease and a slower increase. Conversely, the diffuse intensity way above the Laue circle increases rapidly immediately after the completion of a layer because comparatively more violent quasi binary collision depleting elastic diffraction end up at these larger scattering angle.

Another characteristic of GIFAD is the well contrasted images associated with the different surface reconstructions observed at various temperatures as illustrated in figure 6.

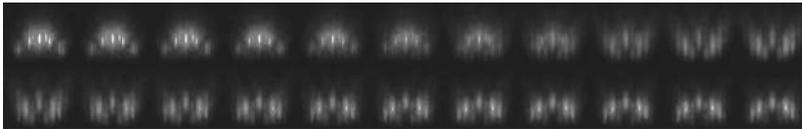


Figure 6. Images of the GaAs surface observed along the [1-10] direction. Each images corresponds approximately to one °C variation between 470°C and 490°C showing three distinct patterns associated with phase transitions at the surface; “surface reconstructions”.

If the growth process is started at a temperature close to that of a phase transition, the growth can take place in a different reconstruction. This behavior is illustrated in fig. 7 below.

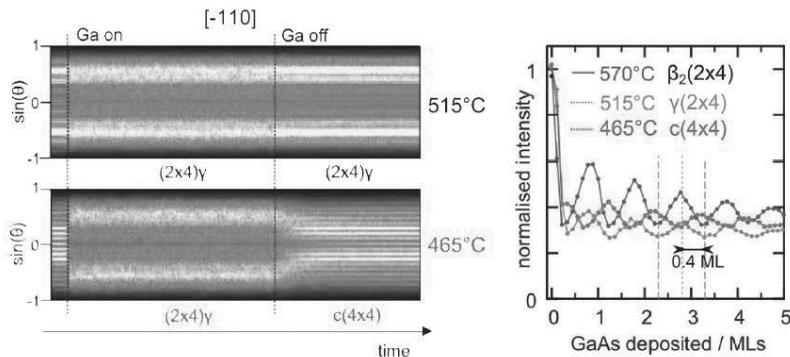


Figure 7. Comparing the evolution with time of the diffracted intensities under growth conditions, at 515°C and 465°C (left), it can be seen that, at 465°C the growth is associated with a phase transition. This is also visible in a distinct shift of ~0.4 monolayer in the first GIFAD oscillation (red curve on the right side) where the delay corresponds to incorporation of more arsenic.

At 515°C diffraction pattern are identical before or during growth whereas at 465°C the diffraction pattern during growth is different from both the initial and final reconstruction. Without specific calibration this behavior is observed as a clear delay by almost half a monolayer in the growth oscillation before the first layer is completed (fig.7 right hand side).

In conclusion, we have demonstrated that it is indeed possible to operate GIFAD in a MBE environment at elevated temperature and that GIFAD provides valuable pieces of information in static conditions before or after growth as well as during growth. Since sub-surface penetration cannot contribute to the diffraction signal, the images originate exclusively from the topmost layer. Finally, we have shown that interpretation is comparatively simpler than in RHEED, and that the topologic information can be inferred with a high sensitivity. Since GIFAD has access to interaction energies much larger than the Van der Waals ones, it is indeed sensitive to the electronic density. In this respect, GIFAD can be seen as a helium tip, AFM operated in the reciprocal space and on area as large as few cm times 0.1mm at once.

REFERENCES (with emphasis to our recent work inside MBE)

1. M. Debiossac, A. Zugarramurdi, P. Lunca-Popa, A. Momeni, H. Khemliche, A. Borisov and P. Roncin, Transient quantum trapping of fast atoms at surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 023203, (2014)
2. H. Winter and A. Schüller Fast atom diffraction during grazing scattering from surfaces. *Prog. in Surf. Science* 86, p169 (2011).
3. P. Atkinson, M. Eddrief, V. Etgens, H. Khemliche, M. Debiossac, A. Momeni, M. Mulier, B. Lalmi, and P. Roncin, Dynamic grazing incidence fast atom diffraction during molecular beam epitaxial growth of GaAs, *Applied Physics Letters*, 105, p. 021602, (2014)
4. M. Debiossac, A. Zugarramurdi, H. Khemliche, P. Roncin, A. Borisov, A. Momeni, P. Atkinson, M. Eddrief, F. Finocchi, and V. Etgens, Combined experimental and theoretical study of fast atom diffraction on the reconstructed GaAs $\beta_2(2 \times 4)(001)$ surface *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 155308, (2014).
5. A Zugarramurdi, AG Borisov - Transition from fast to slow atom diffraction. *Phys. Rev. A* 86, 062903 (2012)
6. G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim, M. W. Cole, *Surf. Sci. Rep.* 12,135 (1991)
7. AP. Jardine, S Dworski, P. Fouquet, G. Alexandrowicz, DJ. Riley, G. Y. H. Lee, J. Ellis, W. Allison. Ultrahigh-Resolution Spin-Echo Measurement of Surface Potential Energy Landscapes. *Science* Vol. 304 no. 5678 pp. 1790-1793 (2004).

Velocity correlated cluster emission: a new surface sputtering mechanism

by a large polyatomic projectile

E. Kolodney , E. Armon, A. Bekkerman, Y. Cohen, J. Bernstein and B. Tsipinyuk

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

Sputtering processes of solid surfaces by ion beams and sputtering related phenomena are of interest and importance in many fundamental and applied fields. These processes find increasing use in modification and analysis of surfaces at the nanoscale. Special recent interest include for example: impact induced formation of periodic erosion patterns (self-organized) [1,2], enhanced sputtering of nanostructures associated with the explosive ejection of large clusters [3], surface smoothing [4], mechanisms of microscopic to mesoscopic crater formation [5, 6] etc . From the practical point of view, ion impact induced sputtering constitutes the basis for leading nanoscale surface processing and patterning techniques such as focused ion beam (FIB) and surface analysis techniques such as secondary ion mass spectrometry (SIMS) used for molecularly resolved imaging or chemical depth profiling. Revealing the different mechanisms underlying sputtering phenomena and gaining deeper understanding of the physics involved is clearly of great importance. The main recent interest regarding fundamental mechanistic aspects is related with differences between the characteristics of sputtering induced by polyatomic/cluster projectiles as compared with that induced by atomic projectiles [5, 6, 7-14]. This also reflects an increasing interest in new cluster-surface impact phenomena in general [16]. For atomic ion projectiles, sputtering theory can be considered as well established. A fairly good understanding of the underlying mechanisms was gained, in terms of linear collision cascades or various thermal spike models. The last one is mainly relevant under conditions where a relatively heavy ion is impacting a dense target, resulting in strongly interacting collision cascades and fast evolution of near-thermal conditions within the highly excited nano-volume. In contrast, mechanisms of particle emission following bombardment with large polyatomic ions are generally poorly understood.

We have recently reported [17] a direct experimental evidence for the emission of large clusters ($Ta_nC_n^+$ ($n = 1-10$) and Ag_n^+ ($n=1-9$)) with nearly the same velocity for all n values following impact by a large polyatomic projectile (C_{60}^- at 14 keV kinetic energy). We have rationalized our results in terms an outgoing, superhot, moving precursor, as the source of the emitted clusters. In earlier measurements by Sun et al [12] a common velocity type emission was observed for monomers and dimers only (Ag, Ag_2 sputtered off a silver target using a C_{60}^+ projectile ion at 10-20 keV kinetic energy) and explained in terms of an adiabatic free jetlike expansion of the ejecta. Here we will describe our observation and the proposed precursor induced mechanism, mainly in relation with Ta /TaC as a sputtering target. The extension to other targets (with C_{60}^- as the projectile ion) will be only briefly mentioned but will be elaborated on in more detail in the talk itself.

A nanometrically thin tantalum carbide film was grown by an initial exposure to the C_{60}^- ion beam while following the competitive growth/erosion kinetics (e.g. gradual buildup of the $Ta_4C_4^+$ signal) until steady state saturation is achieved. The steady state film was composed of densely packed face centered cubic TaC nanocrystallines with 3-4 nm typical size (lattice spacing 0.257 nm). Under these conditions the positive ions mass spectrum is dominated by distinct groups of $Ta_nC_m^+$ cluster ions ($n=1-10, 1 \leq m \leq 14$), each nearly symmetric around the central (1:1) $Ta_nC_n^+$ ion. The observed mass spectrum is very similar to the laser desorption mass spectrum reported in the literature [18], typical of emission of face-centered cubic (fcc) nano-crystals. A relatively sharp decrease in signal intensity is observed for n values succeeding exceptionally stable cuboids (magic numbers) such as $Ta_4C_4^+$ ($2 \times 2 \times 2$), $Ta_6C_6^+$ ($2 \times 2 \times 3$), and $Ta_9C_9^+$ ($3 \times 3 \times 2$) with similar intensities for intermediate n values. Due to the complete coverage of the Ta substrate with TaC crystallites, pure Ta_n^+ clusters were detectable only up to $n=3$.

Fig.1a shows kinetic energy distributions (KEDs) of emitted $Ta_nC_n^+$ ($n=1-9$) ions following impact of 14 keV C_{60}^- on the in situ grown (steady state coverage) tantalum carbide film, along with a small representative section of the mass spectrum. It is observed that the most probable energies (E_{mp}) are gradually shifted to higher values with increase in cluster size, and that the distributions are getting broader with cluster size. A pure Ta^+ KED is also given for comparison and shown to be the narrowest as compared with the $Ta_nC_n^+$ KEDs. The

apparent negative energy tail observed for the small clusters ($n = 1, 2$) points at some contribution of metastability (unimolecular decomposition or thermally delayed electron emission) along the flight path. For $n \geq 3$ this contribution can be considered as negligible.

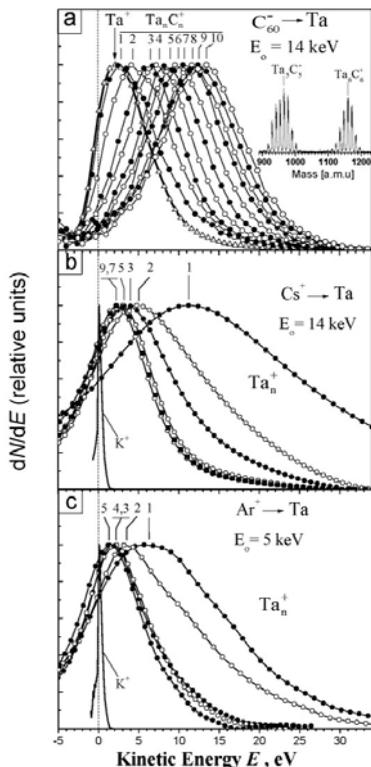


Fig. 1 Kinetic energy distributions of $Ta_n C_n^+$ ($n = 1-10$) cluster ions sputtered from pre-grown tantalum carbide layer following impact of fullerene negative ion projectile C_{60}^- ($E_0 = 14$ keV). The inset shows a representative part of the mass spectrum. **(b)** Kinetic energy distributions of Ta_n^+ ($n=1-9$) cluster ions sputtered from a tantalum target following impact of an atomic projectile Cs^+ ($E_0 = 14$ keV). **(c)** Kinetic energy distributions of Ta_n^+ ($n=1-5$) cluster ions sputtered from a tantalum target following impact of an atomic projectiles Ar^+ ($E_0 = 5$ keV). Note the opposite trend of most probable kinetic energies and distributions width for the atomic and polyatomic primary ions: gradual shift to higher energies and broadening with n for the C_{60}^- projectile as opposed to the gradual shift to lower energies and narrowing with n observed for the Cs^+ and Ar^+ projectile. The kinetic energy distribution of thermally emitted K^+ serves as a zero energy marker. .

The trends observed of increasing E_{mp} values and distributions width with n are in sharp contrast to the behavior of KEDs consistently reported in the literature for both neutral and ionized clusters emission using keV atomic projectiles [10,12,19]. In Fig.1b and 1c we show measured KEDs of Ta_n^+ sputtered from a clean Ta target by 14 keV Cs^+ and 5 keV Ar^+ ions, respectively. The observed broad high energy KEDs of the monomers and gradual narrowing and shift to lower energies with n of the KEDs of the Ta_n^+ clusters, are in good agreement with all earlier literature reports using atomic projectile ions. We have found that

the $Ta_n C_n^+$ KEDs could be nicely reproduced by a shifted Maxwellians with a single pair of fitting parameters : $\mathcal{E} = mV_{CM}^2/2$ which is the kinetic energy of a TaC unit (mass m) moving with a center-of mass (CM) velocity V_{CM} , and a temperature T . The best fitted values were found to be $kT=1.25\pm 0.09$ eV and $\mathcal{E}=1.16\pm 0.06$ eV (corresponding $V_{CM}=1074\pm 28$ m sec⁻¹). This implies a common V_{CM} for all emitted clusters. We are thus led to assume that all emitted clusters originates from some kind of a superhot precursor (with temperature T) moving outward with a velocity V_{CM} . This superhot precursor can be described as an ensemble of tightly confined species (composed of fragments of the topmost surface layers) which are collectively ejected off the surface due to the extreme pressure/temperature conditions developed at the sub-surface spike impact zone. This may be related with a similar behavior observed in molecular dynamics simulations where correlated outward motion [13-15,19-24], emission of large clusters [22,25] and microexplosion events [3,21] were observed. The steady state Ta/ TaC target may be considered as somewhat special due to the fact that it is an ultrathin nanocrystalline film (highly cohesive and with low thermal conductivity) sputtered as stable cuboidal clusters. In order to extend the measurements to a bulk metal, we have also carried out measurements of KEDs of ionized silver clusters (Ag_n^+ up to $n=9$) sputtered off a silver target following C_{60}^- ion impact. A similar nearly common velocity behavior was observed in this case as well [17]. Results will be presented also for KEDs measurements of $Nb_n C_m^+$ cluster ions emitted off ultra-thin niobium carbide films (grown in-situ) following impact of the C_{60}^- ions.

1. R. M. Bradley and P. D. Shipman., Phys. Rev. Lett. **105**, 145501 (2010).
2. P. Karmakar, G. F. Liu, Z. Sroubek, and J. A. Yarmoff., Phys. Rev. Lett. **98**, 215502 (2007).
3. G. Greaves, J. A. Hinks, P. Busby, N. J. Mellors, A. Ilinov, A. Kuronen, K. Nordlund, and S. E. Donnelly. Phys. Rev. Lett. **111**, 065504 (2013).
4. N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo, and I. Yamada, Nucl. Instrum. Meth. B **161**, 980 (2000).
5. J. Samela and K. Nordlund, Phys. Rev. Lett. **101**, 027601 (2008).

6. C. Anders, E. M. Bringa, G. Ziegenhain, G. A. Graham, J. F. Hansen, N. Park, N. E. Teslich, and H. M. Urbassek. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 027601 (2012).
7. S.F. Belykh, U.Kh. Rasulev, A.V. Samartsev, and I.V. Veryovkin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **136-138**, 773 (1998).
8. S.F. Belykh, B. Habets, U.Kh. Rasulev, A.V. Samartsev, L.V. Stroev, and I.V. Veryovkin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **164-165**, 809 (2000).
9. Morozov, S.N. and U.K. Rasulev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **203**, 192 (2003).
10. (a) I.V. Veryovkin, S.F. Belykh, A. Adriaens, and F. Adams, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **219-220**, 215 (2004).
(b) I.V. Veryovkin, S.F. Belykh, A. Adriaens, A.V. Zinovev, and F. Adams, *Appl. Surf. Sci.* **231-232**, 101 (2004).
11. A.V. Samartsev, A. Duvenbeck, and A. Wucher, *Phys. Rev. B* **72**, 115417 (2005).
12. S. Sun, C. Szakal, N. Winograd and A. Wucher, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**, 1677 (2005)
13. Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd, B. J. Garrison, J. *Phys. Chem. B* **108**, 7831 (2004).
14. T.J. Colla and H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **164-165**, 687 (2000).
15. T.J. Colla, R.Aderjan, R. Kissel, and H.M. Urbassek, *Phys. Rev. B* **62**, 8487 (2000).
16. V. Popok , I. Barke, E.E.B. Campbell and K.- H .Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Reports* **66**, 347 (2011).
17. E. Armon , A. Bekkerman, Y.Cohen , J. Bernstein , B.Tsipinyuk and E. Kolodney , *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027604 (2014).
18. D. van Heijnsbergen, A. Fielicke, G. Meijer, and G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 013401 (2002).
19. H. Gnaser, in *Sputtering by Particle Bombardment*, Topics in Applied Physics vol. 110, edited by R. Behrisch and W. Eckstein (Springer- Verlag Berlin 2007) p. 231.
20. Betz, G. and W. Husinsky, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A* **362**, 177 (2004).
21. R.S. Averback and M. Ghaly, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **127-128**, 1 (1997).
22. M. Ghaly, K. Nordlund and R.S. Averback, *Phil. Mag. A* **79**, 795 (1999).
23. K. Nordlund J. Keinonen , M. Ghaly , R.S. Averback, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B* **148**, 74 (1999).
24. H. M. Urbassek and K. T.Waldeer, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 105 (1991).
25. K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, and J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **71**, 014117 (2005).

IMAGING MASS SPECTROMETRY WITH MeV-ENERGY HEAVY ION BEAMS

T. Seki¹, T. Aoki³, A. Ishihara⁴ and J. Matsuo²

¹*Department of Nuclear Engineering, Kyoto Univ., Uji, Kyoto 611-0011, Japan,
seki@sakura.nucleng.kyoto-u.ac.jp*

²*Quantum Science and Engineering Center, Kyoto Univ., Uji, Kyoto 611-0011, Japan*

³*Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto Univ., Nishikyo, Kyoto 615-8510,
Japan*

⁴*Laboratory of Cell Biology and Life Science, Graduate School of Human and Environmental
Studies, Kyoto Univ., Sakyo, Kyoto 606-8501, Japan*

1. Introduction

The spatial distribution of several chemical compounds in biological tissues and cells can be obtained with mass spectrometry imaging (MSI). Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) is a soft ionization technique that uses a matrix to enhance ionization efficiency, and it has been successfully applied in imaging of biomolecules up to 100 kDa [1, 2]. In most cases, the spatial resolution of MALDI imaging would be more than several tens of micrometers [3–5] because the laser spot-size that is tailored to the cell level has a low sensitivity. MALDI is mainly used for mapping molecules in tissue sections. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) has also been applied in molecular imaging of biological samples [6–8]. SIMS allows both elemental and molecular analysis and has been a powerful tool for biological imaging without matrix. SIMS analysis uses keV primary ion beams and provides good spatial resolution ($< 1 \mu\text{m}$) with well-focused ion beams. Recently, cluster ions, such as Au_n^+ , Bi_n^+ , and C_{60}^+ , were used as primary ions in SIMS with the aim of increasing the secondary ion yield fragmented and molecular ions with high mass [9,10]. In general, SIMS imaging has been used to visualize the distribution of elements or molecules below 500 Da because of its low molecular ion yield. In a conventional SIMS that uses an ion beam of keV-energy, elastic collisions occur between the projectiles in the beam and the atoms in constituent molecules. The collisions break the molecules and produce fragments, making acquisition of molecular information difficult. In contrast, ion beams with MeV-energy excite electrons and enhance the ionization of high-mass molecules, and a SIMS spectrum of ionized molecules can be obtained. In a previous study, we have reported the development of MeV-secondary ion mass spectrometry (MeV-SIMS), which is a new system for imaging mass spectrometry with MeV-energy heavy ion beams [11,12]. SIMS spectra of biomolecules with suppressed fragmentation can be obtained in this technique. For a peptide sample (1154 Da), we demonstrated an increase in molecular ion yield by a factor of

more than 1000 over keV-energy ion irradiation. To achieve biomolecular imaging with high spatial resolution, a high ion yield is required. Because of the maximum primary ion dose density in static SIMS, which is called static limit and is typically 10^{12} ions/cm², the number of the detected ions per unit area is limited by the secondary ion yield [13]. For example, to detect a signal from a molecular specie in a $1 \mu\text{m}^2$ area, a secondary ion yield higher than 10^{-4} is required. Therefore, the secondary ion yield is directly related to the highest spatial resolution achievable in SIMS imaging. In fact, with MeV-SIMS we successfully obtained mass spectrometric images of deprotonated peptides (m/z 1153) [12, 14]. The MeV-SIMS technique has the potential for providing high-resolution molecular images of cells [15, 16].

2. MeV-SIMS imaging system

Figure 1 shows a schematic diagram of MeV-SIMS instrument. SIMS imaging with 6 MeV Cu^{4+} was performed using an instrument equipped with an orthogonal acceleration (oa) time-of-flight (TOF) mass spectrometer, AccuTOF, JEOL, Japan [14, 17]. The primary beam was collimated with aperture of $100 \mu\text{m}$ or $20 \mu\text{m}$ in front of sample. Secondary ions emitted from the sample were fed into the quadrupole ion guide section. The secondary ions were focused by the quadrupole ion guide with the radio frequency (RF) voltage applied. In the ion guide, the ions were cooled by collisions with He atoms and were transported towards the microchannel plate (MCP). The oa-TOF measurement was performed between the push-out plate and the MCP. Figure 2 shows negative ion mass spectra from boronophenylalanine (BPA) film. BPA solution was casted on a Si wafer and was dried. The two peaks in the spectra correspond to ^{10}B contained ^{10}BPA and ^{11}B contained ^{11}BPA . Mass resolution of

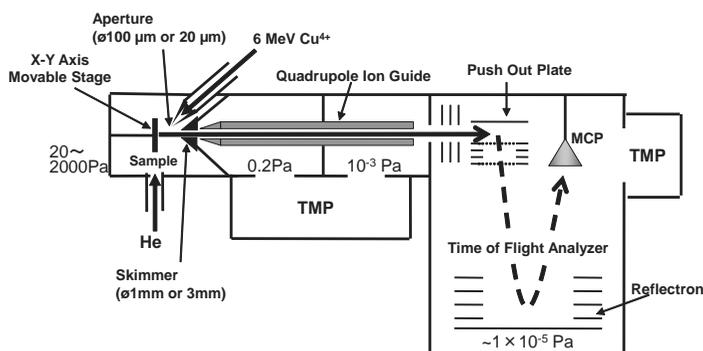


Figure 1: Schematic diagram of MeV-SIMS instrument

AccuTOF is high enough to distinguish these isotopes. The full width at half maximum (FWHM) of ^{11}BPA peak was 0.041 u and the mass resolution ($m/\Delta m$) was about 5,000. The vacuum in the target chamber after introducing He gas was 120 Pa. The vacuum in the TOF analyzer was $\sim 10^{-5}$ Pa and was achieved with a differential pumping system. The low vacuum in the target chamber allowed measurement of wet samples.

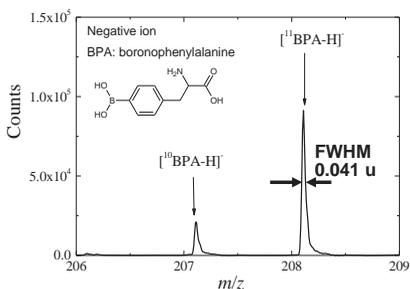


Figure 2: Negative ion mass spectra from BPA film

3. Biomaterial imaging

Figure 3 shows an optical microscope image of a sliced rat brain cerebellum and 100×100 pixels MeV-SIMS images of cholesterol ($\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$), phosphatidylethanol (PE) 32:1 ($\text{C}_{37}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{P}$), sphingomyelin (SM) 16:1 ($\text{C}_{39}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$), phosphatidylcholine (PC) 32:0

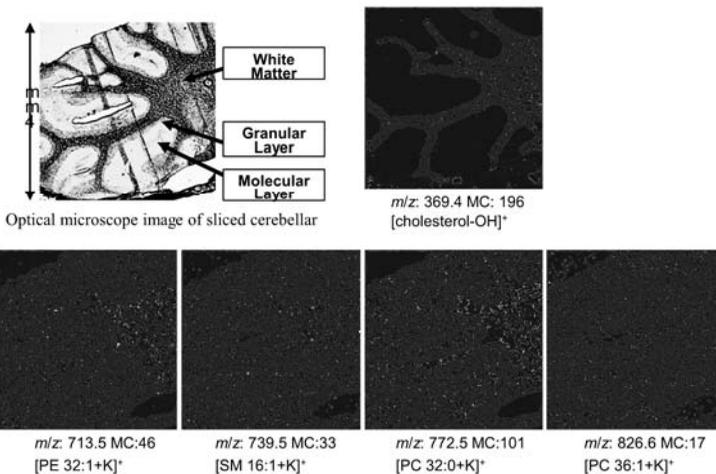


Figure 3: Optical microscope image of a sliced rat brain cerebellum and 100×100 pixels MeV-SIMS images of cholesterol ($\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$), phosphatidylethanol (PE) 32:1 ($\text{C}_{37}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{P}$), sphingomyelin (SM) 16:1 ($\text{C}_{39}\text{H}_{77}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$), phosphatidylcholine (PC) 32:0 ($\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{NO}_8\text{P}$) and PC 36:1 ($\text{C}_{44}\text{H}_{86}\text{NO}_8\text{P}$) of cerebellum.

(C₄₀H₈₀NO₈P) and PC 36:1 (C₄₄H₈₆NO₈P) of cerebellum. Sample preparation is described in previous paper [18]. The cerebellum consists of three different regions, white matter, a granular layer and a molecular layer. The three layers were easily identified in the optical microscope image. The [cholesterol-OH]⁺ signal was observed at $m/z=369.4$. The MeV-SIMS image had a 4 mm × 4 mm field of view with a pixel size of 40 μm. The ion flux in a pixel was about 4×10^9 ions/cm². The ion flux was calculated from the beam current measured with the Faraday cup. The MeV-SIMS images of cholesterol were clearly observed and represented well the structure of the sliced cerebellum observed in the optical microscope image. This image shows that cholesterol is localized in the white matter of the cerebellum. The [PE 32:1+K]⁺, [SM 16:1+K]⁺, [PC 32:0+K]⁺, and [PC 36:0+K]⁺ signals were observed at m/z values of 713.5, 739.5, 772.5, and 826.6, respectively. It is difficult to identify intact molecules by only mass information of many fragments derived from molecules. However, these images of intact molecular ions, not fragment ions, allow us to discuss about the distribution of the molecule. PE, SM, and PC were different type of lipid, but PE 32:1, SM 16:1, and PC 32:0 had similar distribution in the cerebellum. They were localized at the granular and molecular layers. In contrast, the distribution of PC 36:1 differed from PC 32:0 even though they were same type of lipids.

4. MeV-SIMS imaging with the EQ doublet

MeV-SIMS imaging using the EQ doublet was performed with the instrument depicted schematically in Figure 4. The primary beam of 6 MeV Cu⁴⁺ was focused with the developed EQ doublet and was directed to the sample surface through a collimation aperture with a hole of 100 μm diameter which was inserted between the EQ doublet and the target. To get the largest current density on the target, slit1 and slit2 were fully opened (slit1: 5 mm × 5 mm, slit2: 2 mm × 2 mm) for the measurement of the SIMS image. Using the quadrupole lens, the current density increased by a factor of about 30 at the target under the condition of Q1 =

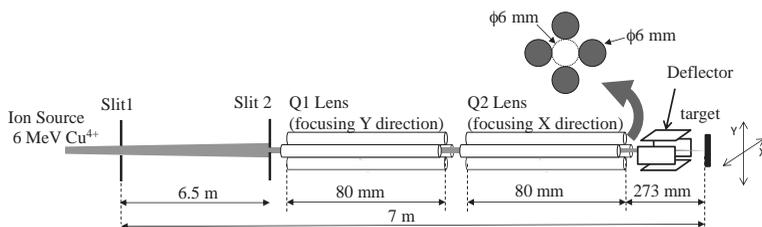


Figure 4: Schematic representation of our EQ doublet focusing system.

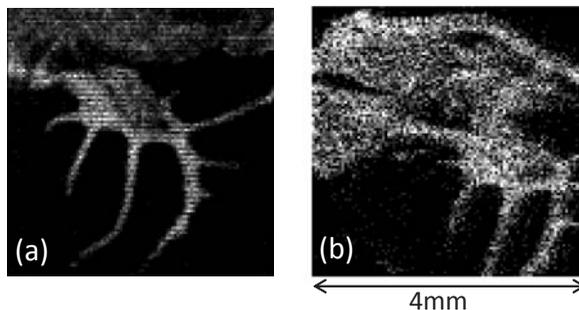


Figure 5: (a) 100×100 pixels MeV-SIMS image of $[\text{cholesterol-OH}]^+$ ($m/z = 369.3$) of cerebellum over a $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ field of view with a pixel size of $40 \mu\text{m}$ without EQ doublet (c) 100×100 pixels MeV-SIMS image of $[\text{cholesterol-OH}]^+$ of cerebellum with EQ doublet

1120 V and $Q2 = 1430 \text{ V}$.

Figure 5 shows MeV-SIMS images of 100×100 pixels of cholesterol of cerebellum with/without EQ doublet. The MeV-SIMS image had a $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ field of view with a pixel size of $40 \mu\text{m}$. The MeV-SIMS images of cholesterol were clearly observed and represented well the structure of the sliced cerebellum. The imaging measurement time without EQ doublet was 170 min, while the imaging measurement time with EQ doublet was 300 s. This comparison shows that the EQ doublet reduced the measurement time of imaging by a factor of about 30.

5. Summary

Ion distributions of intact molecules of lipids were clearly observed with MeV-energy heavy ion beam, despite the mass of the lipid being higher than 500 Da. The peaks of intact molecular ions in the MeV-SIMS spectrum allowed us to assign the mass. Using an electrostatic quadrupole lens to focus the MeV heavy ion beam, we obtained an MeV-SIMS image of 100×100 pixels of $[\text{cholesterol-OH}]^+$ of cerebellum over a $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ field of view with a pixel size of $40 \mu\text{m}$ within 5 min, showing that the EQ doublet designed by our research group reduces the current imaging measurement time by a factor of about 30.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by the Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) of Japan Science and Technology Agency (JST).

References

1. P. Chaurand, S. A. Schwartz and R. M. Caprioli, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 86A–93A.
2. S. Khatib-Shahidi, M. Andersson, J. L. Herman, T. A. Gillespie and R. M. Caprioli, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 6448–56.
3. P. Chaurand and R. M. Caprioli, *Electrophoresis*, 23 (2002) 3125–35.
4. M. Stoeckli, D. Staab, M. Staufenbiel, K. H. Wiederhold and L. Signor, *Anal. Biochem.*, 311 (2002) 33–39.
5. C. Marsching, M. Eckhardt, H-J. Gröne, R. Sandhoff and C. Hopf, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401 (2011) 53–64.
6. D. Touboul, O. Laprévotte and A. Brunelle, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 15 (2011) 725–732.
7. D. Touboul, F. Halgand, A. Brunelle, R. Kersting, E. Tallarek, B. Hagenhoff and O. Laprévotte, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 1550–1559.
8. K. Börner, P. Malmberg, J.E. Månsson, H. Nygren, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 260 (2007) 128–136.
9. F. Kollmer, *Appl. Surf. Sci.*, 231-232 (2004) 153–158.
10. A. Brunelle, D. Touboul and O. Laprévotte, *J. Mass. Spectrom.*, 40 (2005) 985–999.
11. Y. Nakata, H. Yamada, Y. Honda, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, *Nuclear Instr. and Meth. B*, 267 (2009) 2144–48.
12. Y. Nakata, Y. Honda, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, *J. Mass Spectrom.*, 44 (2009) 128–136.
13. M.C. Biesinger, P.Y. Paepegaey, N.S. McIntyre, R.R. Harbottle and N.O. Petersen, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 5711–16.
14. Y. Wakamatsu, H. Yamada, S. Ninomiya, B. N. Jones, T. Seki, T. Aoki, R. Webb and J. Matsuo, *Nuclear Instr. and Meth. B*, 269 (2011) 2251–53.
15. B. N. Jones, J. Matsuo, Y. Nakata, H. Yamada, J. Watts, S. Hinder, V. Palitsin and R. Webb, *Surf. Interface Anal.*, 43 (2011) 249–52.
16. H. Yamada, K. Ichiki, Y. Nakata, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, *Nucl. Inst. and Meth. B*, 268 (2010) 1736–40.
17. M. Guilhaus, D. Selby, and V. Mlynski, *Mass Spectrom. Rev.*, 19 (2000) 65–107.
18. T. Seki, Y. Wakamatsu, S. Nakagawa, T. Aoki A. Ishihara and J. Matsuo, *Nuclear Instr. and Meth. B*, 332 (2014) 326–29.

METAL-POLYMER NANOCOMPOSITES PRODUCED BY SUPERSONIC CLUSTER BEAM IMPLANTATION WITH TUNABLE ELECTRICAL, OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

C. Minnai, A. Bellacicca, F. Caruso, P. Milani

CIMAINA and Department of Physics, University of Milano, Milano, Italy

Stretchable functional materials are enabling ingredients for the fabrication of wearable electronics, smart prosthetics and soft robotics. These applications require the integration of electronic, optical and actuation capabilities on soft, conformable and biocompatible polymeric substrates [1].

Recently we demonstrated that neutral metallic nanoparticles produced in the gas phase and aerodynamically accelerated in a supersonic expansion can be implanted in a polymeric substrate to form a conductive nanocomposite with superior resilience and interesting structural and functional properties [2-4]. This approach is called supersonic cluster beam implantation (SCBI), a typical apparatus for supersonic cluster beam implantation is reported in Figure 1b, while Figure 1a shows a nanocomposite section analyzed with a transmission electron microscopy. The amount of implanted clusters can be expressed in terms of the mean film thickness measured by the quartz microbalance, and it is called 'equivalent thickness'.

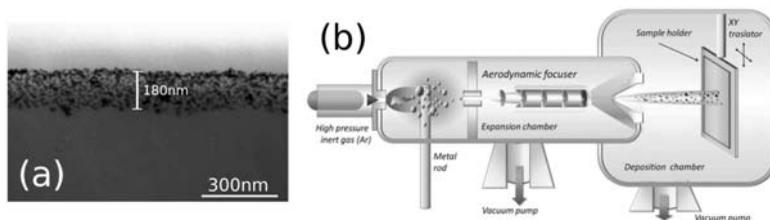


Figure 1: (a) TEM image of a thin section of PDMS implanted with an equivalent thickness of 30 nm. Nanoparticles penetration depth is approximately 180 nm. (b) Typical SCBI apparatus. The mix of gas and clusters produced in a cluster source attached to the expansion chamber is accelerated by a difference of pressure between the source and the expansion chamber and collimated by the aerodynamic focuser. Then the nanoparticles enter the deposition chamber and they are implanted in the polymeric substrate held on a movable sample holder allowing the deposition on large areas through a rastering technique. (Adapted from references [5][6])

Although the kinetic energy per atom in supersonically accelerated neutral clusters is four orders of magnitude lower than in the case of metal ion implantation in polymers [10], clusters (made of several thousand atoms) have sufficient inertia to penetrate inside the polymeric target. Due to the low energy of clusters, charging and carbonization of the polymeric substrate are avoided [5,11]. Moreover we have demonstrated [7] that increasing the amount of clusters embedded in the polymer, nanocomposite elasticity doesn't change significantly (see Figure 2) and Young modulus remains two orders of magnitude lower than ion implanted nanocomposites [9].

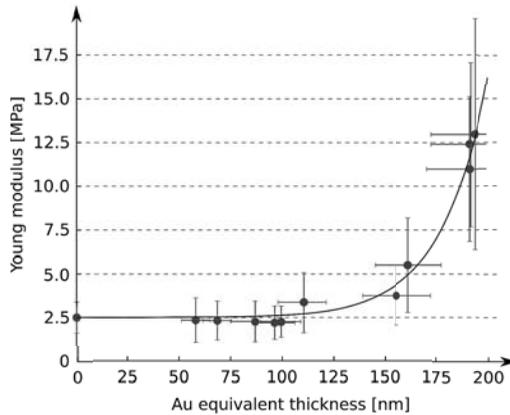


Figure 2: Normalized Young modulus vs. Au volume concentration calculated nano-indentation AFM experiments (blue dot). The black fitting curve is obtained by considering an analytical fitting function $1 + \exp(-A(B - x))$. (Adapted from reference [5]).

Here we present experimental and theoretical results about the production of devices based on metal/polymer nanocomposites with electrical, optical and mechanical properties that can be precisely tuned by controlling the fraction of metal clusters implanted in the polymeric matrix [5-8].

As far as electrical properties are concerned, performances of conductive PDMS/gold nanocomposite obtained by SCBI against extensive uniaxial strain cycles, were tested [2]. Figure 3 shows the resulting R evolutions recorded during different stretching cycles. During each cycle the nanocomposite electrical resistance grows, almost linearly, when the strain is released, its initial resistance is recovered. Remarkably, as the number of strain cycles grows, the resistance increase with strain remains monotonous also after 50000 cycles, keeping an almost triangular response. Furthermore, the value of R_{in} for the nanocomposite has only a slow increase as the number of cycle increases and, most remarkably, the value of R_{fin} progressively decreases. As shown in Figure 3b the value of R_{fin} becomes, after 50000 strain cycles, almost half the initial value. Those differences can be explained by the nanocomposite nature of the conductive film: indeed resistance increase with strain application is due to the increase of the mean distance between the metal nanoparticles in the nanocomposite, which is anyway reversed when the stress is released (recovering the initial conductivity).

Moreover, repetition of uniaxial strain cycles allows the nanoparticles embedded in the nanocomposite to progressively reorganize themselves, leading to a percolating network less affected by the strain and consequently to the decrease of R_{fin} . Furthermore, the nanocomposite is not characterized by the supervening of an abrupt electrical failure at a critical applied strain: for any tested film, the occurrence of an electrical failure is observed only when the mechanical failure of the polymer film (i.e. its breakage) occurs.

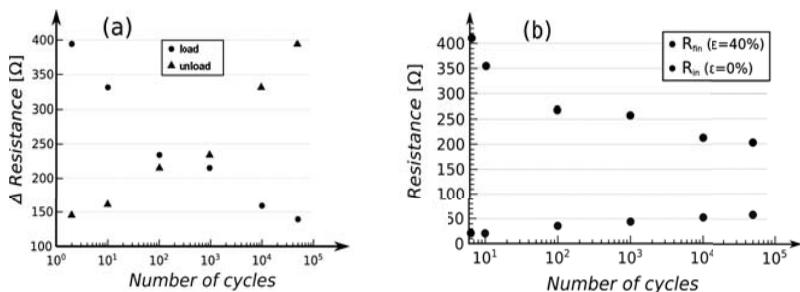


Figure 3: (a) Electrical resistance as a function of applied strain recorded on the Au/PDMS nanocomposite film during cycle 2, 10, 100, 1000, 10000 and 50000 (maximum elongation 40%). (b) Electrical resistance at 0% strain (R_{in}) and at 40% strain (R_{in}) as a function of the number of stretching cycle to 40% strain. (Adapted from reference [2]).

From the optical point of view, we developed an innovative technique which allows realizing stretchable reflective gratings.

Transparent gratings were fabricated by making an elastomeric replica from a master consisting of a commercial glass holographic diffraction grating. The transparent grating was then made reflective by implanting silver nanoparticles by means of a supersonic cluster beam implantation (SCBI). Figure 4a reports the same single line scan taken on the PDMS grating metallized by SCBI: an excellent reproduction of the bare profile is observed.

Due to the possibility of varying nanocomposite filling factor in a wide range without damaging the substrate, it is possible to obtain highly reflective gratings (fig 4b, 4c), characterized by an excellent flexibility and resilience.

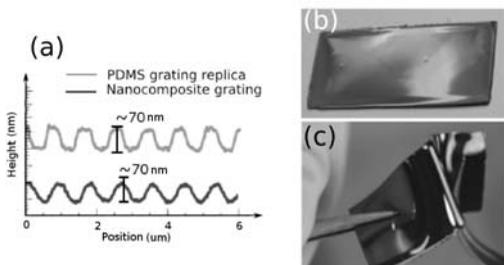


Figure 4: (a) AFM single profiles of the bare PDMS grating and the 60-nm Ag SCBI. (b) Picture of the stretchable and deformable reflective diffraction grating. (c) PDMS grating withstanding arbitrary deformations without deterioration (Adapted from reference [3]).

These properties allow fitting the gratings upon surfaces of a given shape, thus making very simple and cheap imposing optical power in addition to dispersion properties.

We have also shown [3] that stretchable diffraction gratings obtained by SCBI can easily withstand elongations up to 50% for thousands of cycles with no deterioration of their optical quality and dispersion performances. Moreover grating response as a function of stretching is linear.

These properties are currently needed in a large number of optical devices, for example such gratings are suitable for the fabrication of very simple and inexpensive scanning optical spectrometers. Indeed, the grating mounted on a uniaxial stretcher can be exploited to fabricate a very simple and cheap “linear” alternative to traditional rotating grating monochromators. We have demonstrated [4] that such monochromators can be used to fabricate spectrometers able to span the entire visible range of wavelengths, which provide results in excellent agreement with traditional spectrometers, and which maintain their optical performances for thousands of strain cycles.

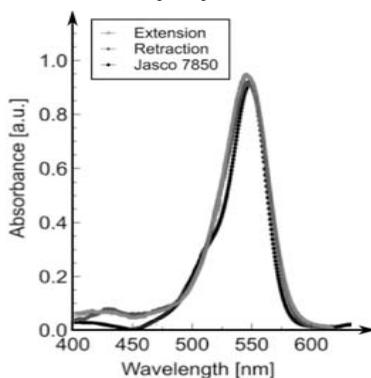


Figure 5: Absorption spectra for Rhodamine B dye in ethanol solution with a concentration of 3.2×10^{-4} M. Extension and retraction spectra acquired with the photodiode are perfectly coincident (solid red and blue lines) and comparable with the spectrum acquired with a commercial Jasco 7850 Uv-vis spectrophotometer (dashed-dotted black line) (Adapted from reference [4]).

References

- [1] S. Bauer et al., *Adv. Mater.* 26, 149 (2014)
- [2] G. Corbelli et al., *Adv. Mater.* 23, 4504 (2011)
- [3] C. Ghisleri et al., *Laser & Photonics Rev.* 7, 1020 (2013)
- [4] C. Ghisleri et al., *Appl. Phys. Lett.* 104, 061910 (2014)
- [5] R. Cardia et al., *J. Appl. Phys.* 113, 224307 (2013)
- [6] C. Ghisleri et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 015301 (2014)
- [7] F. Borghi et al., *Appl. Phys. Lett.* 106, 091907 (2015)
- [8] F. Greco et al., *ACS Appl. Mater. & Interf.* 13, 7060 (2015)
- [9] C. Ghisleri, PhD thesis (2014)
- [10] S. Rosset, R. Shea, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 470 (2009).
- [11] S. Rosset and H. R. Shea, *Appl. Phys. A* **110**, 281 (2013).

IONOLUMINESCENCE AS A SENSOR OF THE DEFECTS CREATION AND DAMAGE KINETICS: APPLICATION TO FUSED SILICA

D. Bachiller-Perea^{a,b,c*}, A. Muñoz-Martín^a, D. Jiménez-Rey^{a,d},
A. Debelle^c and F. Agulló-López^a

^a *Centro de Micro-Análisis de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, C/Faraday 3, Madrid 28049, Spain.*

^b *Dpto. de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, Madrid 28049, Spain.*

^c *Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, Université Paris-Sud, CNRS/IN2P3, Bât 108, 91405 Orsay, France.*

^d *Laboratorio Nacional de Fusión, EURATOM/CIEMAT, CIEMAT, Avda. Complutense 40, Madrid 28040, Spain.*

Ion Beam-Induced Luminescence (IBIL or IL) is a very sensitive technique for the analysis of impurities and defect centers, such as those created by irradiation. *In situ* luminescence during ion beam irradiations can be used to investigate the microscopic processes accompanying the generation of damage and its kinetic evolution with the irradiation fluence. In this contribution we will talk about the advantages of the IBIL technique compared to other analysis techniques.

We will illustrate the power of ionoluminescence by showing some results obtained in amorphous silica (a-SiO₂). Silica is a material with a very wide range of applications in Physics and Technology; in particular it is vastly used for optical and electrical devices. In some of these applications this material is exposed to hostile environments (high levels of radiation), for instance when it is used in devices in space platforms, in laser applications, and also in nuclear fission and fusion facilities [1]. The extreme conditions of radiation in such fusion reactors are expected to produce a high radiation-induced damage in structural and functional materials. It is therefore essential to know the mechanisms of damage in silica to understand its modifications at the molecular level.

We have compared the ionoluminescence in three different types of a-SiO₂: KU1 and two commercial types of silica fabricated by CRYSTRAN. These three materials contain a different amount of OH impurities, giving rise to some differences in their luminescence behavior. For all samples, the IBIL spectrum shows two main peaks at 460 and 650 nm which have been associated with different defects in the material: Oxygen-Deficient Centers and Non-Bridging Oxygen Hole Centers, respectively. We have observed that, at the beginning of the irradiation, the red emission is much higher in the samples with high OH-content (KU1)

than in the samples with low OH-content (UV Crystran and IR Crystran), while the blue emission exhibits an opposite behavior (Figure 1).

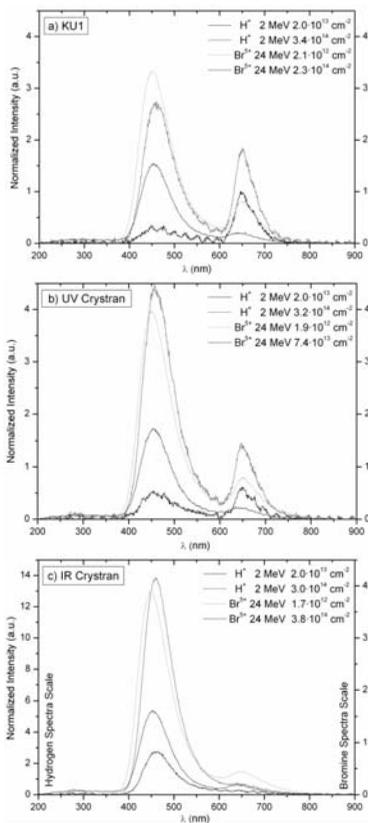


Figure 1. Emission spectra obtained under irradiation with 2 MeV H^+ and 24 MeV Br^{5+} beams at low (10^{12} - 10^{13} cm^{-2}) and high (10^{14} cm^{-2}) fluence.

One of the advantages of the IL is that we can use different ions and energies, i.e. different stopping powers for the analysis. Therefore, we have compared the IBIL produced by ions with different stopping powers (dE/dx), and we observed that the kinetic evolution of the ionoluminescence varies in function of this parameter (Figures 2 and 3). For low dE/dx , the yield of both peaks increases monotonically with the dose. However, when we irradiate with high dE/dx , the yield of the two main emissions first increases with the fluence and then it reaches a maximum at a certain dose, where it starts to decrease. We have also studied the dependence of the dose at which this maximum is produced with the stopping power of the incident particle and we have compared our results to those obtained by other spectroscopy

techniques used in silica by Awazu et al. [2], observing a good agreement between both results.

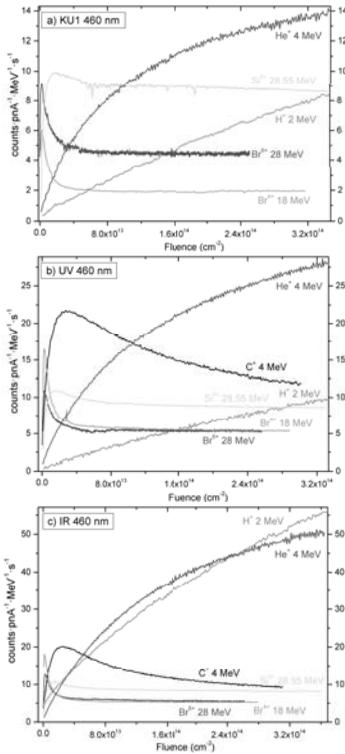


Figure 2. Evolution of the blue band height (2.7 eV) with fluence for different irradiations and samples.

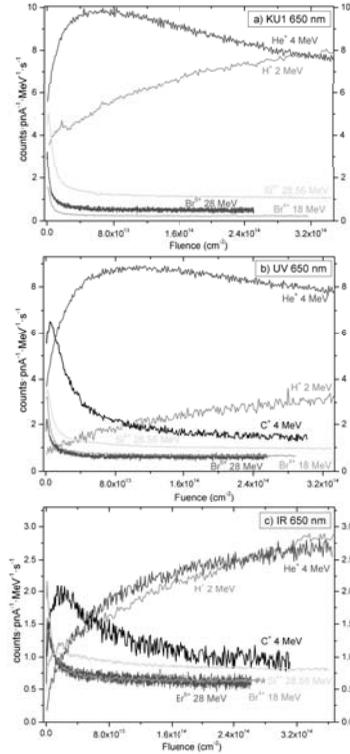


Figure 3. Evolution of the height of the red band at 1.9 eV as a function of fluence for different irradiations and samples.

Many other interesting possibilities can be studied with IBIL: application to other materials, low-temperature irradiations, irradiations at very low and very high energy to separate the electronic and nuclear regimes, irradiating with sequential and simultaneous beams, etc. We are currently investigating many of these possibilities. In summary, the novel results obtained by comparing the IL behavior under light and heavy ions offer a useful tool to investigate structural damage in materials.

[1] A. Morono, E.R. Hodgson, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1889-1892.

[2] K. Awazu, S. Ishii, K. Shima, S. Roorda, J.L. Brebner, Phys. Rev. B 62 (2009) 3689-3698.

**НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ С
ПОВЕРХНОСТЬЮ ZrO_2**
INELASTIC PROCESSES IN ION INTERACTION WITH ZrO_2 SURFACE

В.В. Хвостов, Е.Ю. Зыкова
V.V. Khvostov, E.Yu. Zyкова

Московский государственный университет, Москва, 119991
Moscow State University, 119991, Moscow, Russia. E-mail: zykova@phys.msu.ru

Experimental studies of inelastic interaction of low-energy Ar^+ ions (100-2000 eV) with ZrO_2 surface are presented. The studies were performed by means of Auger spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and ion surface scattering. The oscillating dependence of the surface stoichiometry change and Zr ion yield on the incident Ar ion energy was found. The Zr ion yield and the scattered Ar ion intensity were oscillated in antiphase. The results are interpreted in terms of the quasi-resonant charge-exchange model.

Введение

Взаимодействие медленных ионов с поверхностью сопровождается неупругими процессами, приводящими к эмиссии частиц в заряженном состоянии. В настоящее время достигнут значительный прогресс в понимании механизмов электронного обмена между падающим ионом и поверхностью металлов и полупроводников [1]. Иначе дело обстоит для случая взаимодействия иона с поверхностью ионных и ионно-ковалентных кристаллов, в результате которого происходит ионизация валентной зоны кристалла, приводящая к формированию в кристалле точечных дефектов. В работах [2,3] была получена осциллирующая зависимость вероятности образования радиационных дефектов в диэлектрических материалах от энергии падающих ионов.

В настоящей работе экспериментально исследовалось неупругое взаимодействие ионов Ar с поверхностью оксида ZrO_2 в зависимости от начальной энергии ионов.

Диоксид циркония (ZrO_2) обладает большой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 25$) и широкой запрещенной зоной и относится к так называемым альтернативным или high-k –диэлектрикам. В настоящее время альтернативные диэлектрики рассматриваются как замена SiO_2 в кремниевых интегральных схемах, а также могут использоваться в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе ячейки памяти оперативных запоминающих устройств [4] и в качестве блокирующего диэлектрика во флэш-элементах памяти [5].

Методика эксперимента

Все эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума с давлением менее 10^{-9} Торр. Для предварительной очистки поверхности ZrO_2 образец прогревался в течении 1 часа атмосфере O_2 при температуре $950^\circ C$, а затем вносился в вакуумную камеру без контакта с атмосферой. Отсутствие загрязнений на поверхности контролировалось методом электронной-оже спектроскопии.

Для изучения изменения состава поверхности ZrO_2 под воздействием ионов Ar^+ использовалась методика электронной-оже спектроскопии. После облучения дозой $D = 10^{18} \text{ см}^{-2}$ записывались Оже-линии металла и кислорода в дифференциальном режиме. Полученные спектры обрабатывались на компьютере. Обработка включала интегрирование, удаление фона неупругих потерь и вычисление площади, ограниченной Оже-линией металла (I_{Me}) и кислорода (I_O). Отношение этих значений (I_{Me}/I_O) характеризует отклонение химического состава от стехиометрии на поверхности. Измеренное отношение I_{Me}/I_O - нормировалось к I_{Me}/I_O для необлученной поверхности.

Измерения вторичной ионной эмиссии и рассеянных ионов проводились с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Угол между направлением первичного пучка и осью масс-спектрометра составлял 90° . Энергия первичных ионов варьировалась от 100 до 2000 эВ.

Для экспериментов использовался ZrO_2 кубической модификации, в которой атомы циркония образуют гранецентрированную кубическую решетку (см. рис.1) с постоянной решетки 4.9 \AA , а атомы кислорода занимают тетраэдрические пустоты этой решетки.

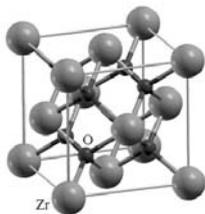


Рис.1. Гранецентрированная кубическая ячейка ZrO_2

Результаты и обсуждение

На рис. 2 изображена энергетическая зависимость отклонения от стехиометрического состава поверхности диоксида циркония при облучении ее ионами Ar^+ с энергиями в диапазоне от 100 до 2000 эВ. Видно, что облучение поверхности оксида циркония ионами аргона приводит к разрушению в основном анионной подрешетки. В

интервале энергий 400-1100 эВ зависимость носит явно немонотонный характер. Подобный результат был получен ранее в [3] для поверхности кристалла Al_2O_3 .

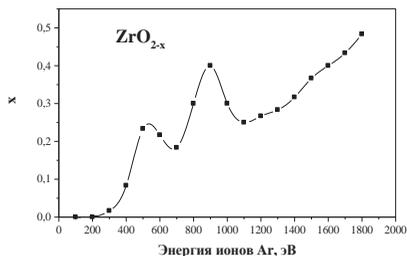


Рис. 2. Отклонение от стехиометрического состава поверхности ZrO_2 в зависимости от энергии падающих ионов Ar.

По данным работы [6] валентная зона ZrO_2 состоит из трех подзон разделенных ионной щелью. Верхняя подзона образована 2p состояниями кислорода и 4d-состояниями циркония, средняя подзона образована 2s-состояниями кислорода, нижняя узкая подзона сформирована в основном 4p-состояниями циркония. Зона проводимости построена в основном из 4d-состояний циркония. Ширина запрещенной зоны составляет 4.7 эВ. На рис. 3 приведены рассчитанные в [6] парциальные плотности состояний для циркония и кислорода, а также полная плотность состояний. На рисунке также отмечено положение вакантного 3p-уровня Ar (15.8 эВ).

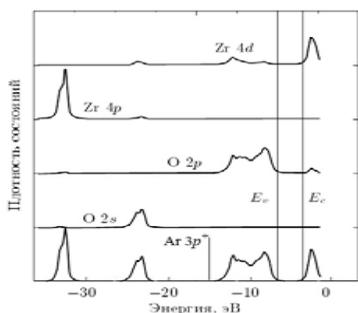


Рис. 3. Парциальные плотности состояний для циркония и кислорода, а также полная плотность состояний (нижняя кривая) [6].

Анализ зонной структуры с учетом сдвигов уровней, происходящее с уменьшением расстояния иона до поверхности, позволяет считать, что перезарядка, т. е. обмен электроном, происходит преимущественно между уровнем 3p Ar и 2p-уровнем кислорода, в результате чего образуется дырка в кислородной подрешетке кристалла. Появление дырки приводит к ослаблению связи кислорода с окружающими его атомами циркония и, наряду с кинетическим механизмом, может приводить к преимущественной десорбции кислорода с поверхности. При отлете от поверхности распыленные ионы кислорода также

могут дополнительно терять электрон в результате электронного обмена с атомами твердого тела.

Теоретическое рассмотрение процессов перезарядки атомной частицы, выполненное в работах [7, 8] показало, что вероятность нейтрализации иона и соответственно дефектообразования в кристалле является немонотонной функцией обратной скорости падающего иона. Этим можно объяснить наблюдаемую немонотонную зависимость изменения состава поверхности от энергии падающих ионов аргона.

На рис. 4 представлены полученные одновременно зависимости интенсивности рассеянных ионов Ag^+ , Zr^+ , ZrO^+ . Видно, что зависимости выхода ионов Ag^+ и Zr^+ осциллируют в противофазе. В то же время изменение интенсивности выхода молекулярных ионов ZrO^+ от энергии падающих ионов носит монотонный характер.

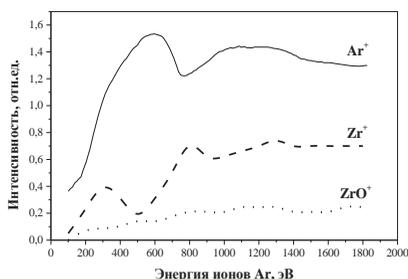


Рис. 4. Энергетическая зависимость интенсивностей рассеяния Ag^+ и распыления ионов Zr^+ и ZrO^+ .

Наблюдаемая четкая антикорреляция выходов ионов Ag^+ и Zr^+ может быть объяснена электронным обменом, имеющим место между налетающим ионом Ag и атомом Zr на поверхности ZrO_2 .

Работа поддержана РФФИ (грант № 15-02-07819 а).

Литература

1. N.H.Tolk and J.C. Tully, Eds., Inelastic Ion-Surface Collisions. Academic Press, New York, 1977
2. V.V.Khvostov, M.B.Guseva, B.M. Kostishko. Surf.Sci. 276 (1992) L24
3. V.Khvostov, O.Sokol, V.Babaev, M.B. Guseva. Surf.Sci. 340 (1995) L993
4. G.D.Wilk, R.M.Wallace, and J.M.Anthony. J. Appl. Phys. 89 (2001) 5243
5. В.А.Гриценко, К.А.Насыров, Д.В. Гриценко и др. ФТП. 2005.
6. А.В.Шапошников, Д.В.Гриценко, И.П.Петренко и др. ЖЭТФ 129(5) (2006) 914
7. М.Ю.Гусев, Д.В.Клушин, С.В.Шаров, И.Ф.Уразильдин. ЖЭТФ 109(2) (1996) 562.
8. R.T.Pepino, G.G.Kleiman. Sol. State Communications 124 (2002) 317.

ENERGY LOSS EFFECT ON COLOR CENTER CREATION IN LITHIUM FLUORIDE CRYSTALS UNDER IRRADIATION WITH SWIFT IONS

M.V. Sorokin¹, A. Dauletbekova², K. Schwartz³,
M. Baizhumanov², A. Alkilbekov², M. Zdorovets⁴

¹ National Research Centre 'Kurchatov Institute', Moscow, Russia, m40@lab2.ru;
² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;
³ GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, Germany;
⁴ Institute of Nuclear Physics, Ibragimov St. 1, Almaty, Kazakhstan.

High quality LiF crystals grown from the melt in an inert atmosphere were used for the experiments. LiF platelets of 10×10 mm² and thickness of about 1 mm, cleaved along a (001) plane were irradiated at the cyclotron DC-60 (Astana, Kazakhstan) with ¹²C, ¹⁴N, ⁴⁰Ar, ⁸⁴Kr and ¹³⁰Xe ions with different energies. The thickness of the samples for all irradiations was larger than the ion range (*R*) [1]

Absorption spectra of irradiated LiF crystals were measured with a double beam UV-VIS spectrometer SPECORD 250 Plus (Germany) in the spectral range 190–800 nm (6.5–1.55 eV). The absorption spectra for 4.8-MeV ¹²C and 221-MeV ¹³⁰Xe ions are presented in Figs. 1 a and b.

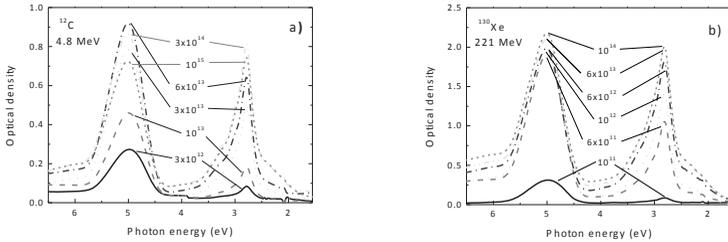


Figure 1. Absorption spectra of LiF irradiated with 4.8-MeV ¹²C (a) and 221-MeV ¹³⁰Xe (b) ions depending on fluence.

The average F-center volume concentration was estimated as $N_F = n_F/R$, where n_F (cm⁻²) can be evaluated using the Smakula-Dexter formula [2]:

$$n_F \left[\text{cm}^{-2} \right] = 9.48 \times 10^{15} D_F, \quad (1)$$

where D_F is the optical density at the absorption peak of F centers (5.0 eV). The absorption peaks of complex F_n centers ($n=2, 3, 4$) overlaps and their volume concentrations for various projectiles were compared using the values of A_{F_n}/R , where

$$A_{Fn} = \int_{1.77}^{4.13} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

is the integral absorption: where $D(\varepsilon)$ is the optical density in the scale of the photon energy ε (eV).

On the Figs. 2 and 3 the values of N_F and A_{Fn}/R are plotted versus the average absorbed energy density ($E_{abs} = \Phi \times E_{ion}/R$, eV/cm³).

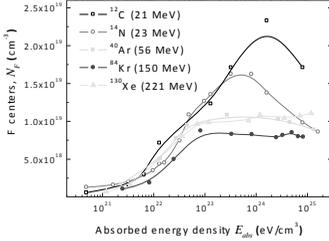


Figure 2. Accumulation of F centers under irradiation with light and heavy ions.

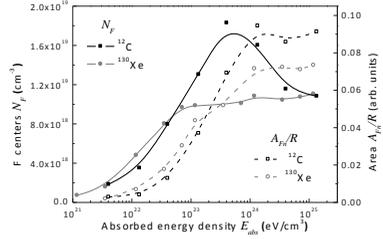


Figure 3. The concentration of single F centers (N_F) and the value of A_{Fn}/R in LiF irradiated with 12-MeV ^{12}C and 221-MeV ^{130}Xe ions versus the absorbed energy.

For light ions (^{12}C , ^{14}N) the saturation of single F centers takes place at higher absorbed energy (5×10^{23} eV/cm³) than that for ^{40}Ar , ^{84}Kr and ^{130}Xe ions ($\sim 10^{23}$ eV/cm³). The saturation concentration of F centers for ^{12}C and ^{14}N (2×10^{19} cm⁻³) is twice of that for the heavier ions. Further irradiation with light ions decreases concentration of F centers, presumably due to aggregation, whereas for heavy ions the saturation concentration remains approximately the same that can be explained by much stronger recombination losses within single tracks.

Assuming that the concentration of local recombination centers (namely of H centers and their aggregates) is proportional to the local concentration of the accumulated F centers, one can employ a simple model for generation of F centers depending on the local absorbed energy g_{abs} :

$$\frac{dc_F^{(r)}}{dg_{abs}} = K(1 - rc_F^{(r)}), \quad c_F^{(r)}(0) = 0 \quad (3)$$

It gives the local F-center concentration $c_F^{(r)}$, taking into account recombination processes:

$$c_F^{(r)} = \frac{1}{r} (1 - \exp(-Krg_{abs})) \quad (4)$$

Taking into account defect aggregation within the volume ΔV_F , one can write [3]:

$$c_F^{(a)} = c_F^{(r)} \exp(-\Delta V_F c_F^{(r)}) \quad (5)$$

The quantitative plot of the local F-center concentration dependence on the absorbed energy is shown in the Fig. 4. It demonstrates, that heavy ions may not ‘feel’ the maximum of the dependence. In this case the F-center accumulation follows the absorbed energy (fluence) and saturates as far as the tracks start to overlap [3, 4]. The light ions (^{12}C , ^{14}N) should generate defects more uniformly so that a certain absorbed energy corresponds to the maximal feasible concentration of the F centers.

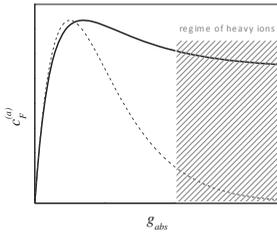


Figure 4. Schematic plot of the local F-center accumulation with the absorbed energy. Dashed curve represents the model, which does not take into account recombination processes [3]. Heavy ions should correspond to the almost saturated domain.

Note that the Eq. (4) does not take into account gradual transformations of the interstitial centers, for example formation of fluorine bubbles and dislocation loops under intensive irradiation. So the saturation does not mean a cease of all radiolysis processes. However for the study of the single F centers it can be a reasonable simplification.

1. SRIM code 2013 based on J.F. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solid* (Pergamon Press, New York, 1985).
2. K. Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin, C. Trautmann, K.-O. Voss, R. Neumann, M. Lang, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 024120.
3. M.V. Sorokin, K. Schwartz, C. Trautmann, A. Daulerbekova, A.S. El-Said, *Nucl. Instr. Meth. B* 326 (2014) 307.
4. P. Thevenard, G. Guiraud, C.H.S. Dupuy, *Radiat. Eff.* 32 (1977) 83.

InGaAs/GaAs QUANTUM WELL MODIFICATION BY FOCUSED ION BEAM

Ю.В. Капитонов*, П.Ю. Шапочкин, Ю.В. Петров, С.А. Ловцус, С.А. Елисеев,
Ю.П. Ефимов, В.В. Петров, В.В. Овсянкин
Yu.V. Kapitonov*, P.Yu. Sharochkin, Yu.V. Petrov, V.A. Lovcujus, S.A. Eliseev,
Yu.P. Efimov, V.V. Petrov and V.V. Ovsyankin

St.Petersburg State University, 198504 Ulyanovskaya, 1, St.Petersburg, Russia

** e-mail: kapiton22@gmail.com*

We report a method of thin InGaAs/GaAs quantum wells (QWs) modification by 35 keV He⁺ focused ion beam irradiation. This method employs strong dependence of resonant reflection coefficient on the inhomogeneous broadening determined by exciton scattering on the QW structural defects introduced by ion beam. Lateral modulation of QWs is also shown as a method of creation of resonant diffractive optics elements.

Single quantum well (QW) structures based on direct bandgap semiconductors attract attention due to their narrow isolated optical resonances which are connected with direct excitation of the 2D Wannier–Mott excitons. Progress in the Molecular Beam Epitaxy (MBE) technology resulted in creation of structures with the exciton resonance width close to its natural limit [1]. Such structures are considered to be one of a few real candidates for base structures of the functional elements of systems for ultrafast parallel information processing [2].

In [3], we have shown a *pre*-MBE method of producing resonant diffraction optical elements on the basis of such structures by addressable spatial modulation of the exciton resonance width. The modulation was achieved by growing the QWs on substrates preliminarily modified by irradiation of the substrate by 30 keV Ga⁺ Focused Ion Beam (FIB). Technological drawbacks of this method are an uncontrollable contamination of the substrate at the stage of surface modification and the low spatial resolution. As a promising alternative, in this work we consider a *post*-MBE method of additional inhomogeneous broadening of exciton resonance by irradiating ready QW with high-energy ions. For such irradiation we have used a Helium Ion Microscope which could produce a 35 keV He⁺ ions beam focused in a 1 nm spot [4]. In this work we have carried out experiments with uniform irradiation and periodical pattern formation by ion beam.

As the main method of studying excitonic properties of the uniformly irradiated QW, we use a reflection spectroscopy in the Brewster configuration (light incident on the sample at the Brewster angle with the polarization in the plane of incidence) [1]. In such geometry there

is no non-resonant background reflection from the sample surface. Theoretical consideration leads to the following expression for spectral behavior of the reflection coefficient $K_R(\omega)$:

$$K_R(\omega) = \frac{\Gamma_R^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma_R + \Gamma_{NR})^2},$$

where Γ_R – radiative linewidth of the exciton resonance, Γ_{NR} – non-radiative broadening, including additional inhomogeneous broadening caused by the ion beam irradiation.

We have studied a sample P602 with 4.5 nm width In(1.5%)GaAs quantum well with GaAs barriers. Distance from the QW to the sample surface was 60 nm. Irradiation of the sample by the 35 keV He^+ ions was performed using the Helium Ion Microscope Zeiss ORION supplied with the external scan generator Nanomaker. Areas of $300 \times 150 \mu\text{m}$ were uniformly irradiated at a current of 0.15 pA with a step of the filling raster being 50 nm. The irradiation doses were several orders of magnitude lower than the milling or blistering doses for GaAs, and were in the range of $10^{10} - 10^{12} \text{ 1/cm}^2$.

Figure 1 shows the reflectivity spectra $K_R(\omega)$ at $T = 9.5 \text{ K}$ for the areas of the sample with different irradiation doses and of the non-irradiated area. Resonance in the figure corresponds to the heavy-hole exciton of the QW.

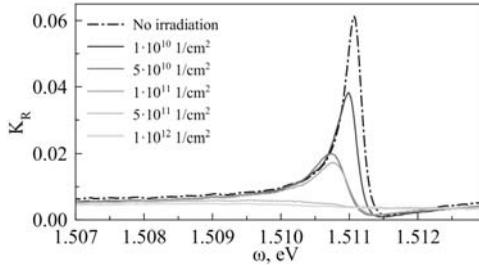


Fig.1. Reflection spectra of the uniformly irradiated areas.

Fitting of the experimental data using above formula shows that Γ_R remains around $50 \mu\text{eV}$ for all irradiation doses which means that such low dose ion irradiation does not noticeably affect the QW morphology and thus oscillator strengths of the exciton resonances. Additional inhomogeneous broadening caused by ion beam introduced defects depends

linearly on the dose with factor $2.2 \times 10^{-9} \mu\text{eV} \cdot \text{cm}^2$. Practically total absence of any non-resonant background scattering in the reflectivity spectra shows that the ion irradiation, in this case, changes only resonant properties of the sample, leaving optical quality of its surface intact.

The next step was the proof of the possibility of the spatial modulation of QW optical properties using such ion beam irradiation. In order to do this the same sample was irradiated with periodical array of stripes with 400 nm width. Array consisted from 375 stripes arranged with 800 nm period. Stripes height was 150 μm . Irradiation dose was $5 \times 10^{11} \text{ 1/cm}^2$.

Periodical spatial modulation of the exciton resonance inhomogeneous broadening gives rise to diffraction peaks in the angular distribution of the resonant coherent response. In the case of the light incident at the Brewster angle the first order diffraction maximum was observed at the normal to the sample surface which corresponds to the 800 nm grating period. Figure 2 shows the spectrum of the diffraction efficiency $K_D(\omega)$ of the first order diffraction maximum. The spectrum shows resonant diffraction efficiency around 10^{-3} and high contrast between the resonant signal from the QW and the non-resonant background around 10^{-6} . So again the surface of the sample remains intact, and the source of the diffraction is only the spatial modulation of the exciton resonance inhomogeneous broadening. Rather high diffraction efficiency is the evidence of a good contrast between irradiated and non-irradiated stripes. This could be only in the case of the modulation resolution of about 200 nm or less.

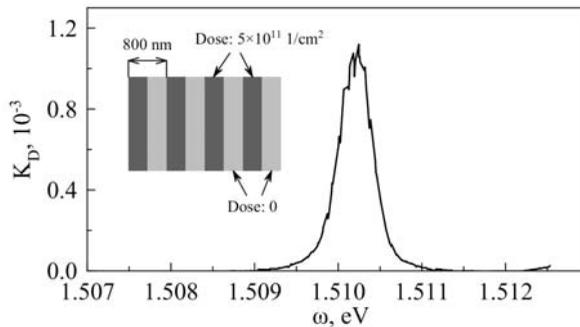


Fig.2. Diffraction efficiency for the first order diffraction maximum.

The results obtained demonstrate the possibility of InGaAs/GaAs quantum well modification using 35 keV He^+ focused ion beam. Low dose ion irradiation leads only to the

additional inhomogeneous broadening of the exciton resonance in the QW. The non-resonant properties of the sample (such as the sample surface roughness) and sample morphology remain intact. The focused ion beam allows performing addressable modulation of QWs. Such modulation could be used for creation of spectrally selective diffractive optical elements. A simple element created using proposed method – the resonant diffraction grating, is presented in this work. The resolution of the modulation is estimated as 200 nm or better.

The reported study was partially supported by RFBR, research project No. 14-02-31617 mol_a. This work has been carried out on the equipment of the SPbU Resource Centers “Nanophotonics” (photon.spbu.ru) and “Nanotechnology” (nano.spbu.ru).

1. S.V. Poltavtsev, Yu.P. Efimov, Yu.K. Dolgikh, S.A. Eliseev, V.V. Petrov, and V.V. Ovsyankin, *Phys. Solid State* 52 1899 (2010).
2. I.Ya. Gerlovin, V.V. Ovsyankin, B.V. Stroganov, and V.S. Zapasskii, *J. Lumin.* 87 421 (2000).
3. Yu.V. Kapitonov, M.A. Kozhaev, Yu.K. Dolgikh, S.A. Eliseev, Yu.P. Efimov, P.G. Ulyanov, V.V. Petrov, and V.V. Ovsyankin, *Phys. Status Solidi B* 250 2180 (2013).
4. R. Hill, J.A. Notte, L. Scipioni, *Advances in Imaging and Electron Physics* 170 65 (2012).

МАСС-СПЕКТРЫ КЛАСТЕРОВ ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕТАЛЛА

MASS SPECTRA OF CLUSTERS AT ION SPUTTERING METAL

Макаров Д.Н., Матвеев В.И.

Makarov D.N., Matveev V.I.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова,
163002, Наб. Северной Двины 17, г. Архангельск, Россия

E-Mail: makarovd0608@yandex.ru

The analytical expressions are obtained for the calculation of the clusters mass spectra at ion sputtering of metals taking into account the contribution of the fragmentation processes.

1. Введение

Известно, что в расчетах выходов стабильных кластеров при ионном распылении твердого тела необходимо учитывать процессы фрагментации возбужденных кластеров. В настоящей работе получены аналитические выражения для полного выхода стабильных кластеров с учетом вклада процессов фрагментации после выхода с поверхности твердого тела. Учитывается статистка при эмиссии N -атомного кластера из некоторой зоны возбуждения и находится среднее число стабильных кластеров. Показано, что при учете в механизме формирования N -атомного стабильного кластера зависимости энергии связи кластера U_N в твердом теле от N можно получить очень хорошее согласие с экспериментом.

2. Статистика механизма фрагментации кластеров

В работе [1] на основе статистического подхода получена вероятность вылета N -атомного кластера в телесный угол Ω :

$$W_N = \frac{\Omega}{2\pi\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{3mU_N}{q^2}\right), \quad (1)$$

где $\Gamma(\nu, x) = \int_x^\infty t^{\nu-1} e^{-t} dt$ - неполная Γ -функция. Следует сказать, что выражение (1) определяет вероятность выхода N атомного кластера (как стабильного, так и нестабильного), считается, что зона возбуждения в твердом теле строго равна размеру самого кластера. Конечно, такое рассмотрение не соответствует действительности, реальная зона возбуждения в твердом теле может содержать порядка 1000 атомов и больше. Поэтому рассмотрим произвольную зону возбуждения с числом атомов $N_0 \gg N$. Далее, используя выражение (1) и известную комбинаторную статистику, получим, вероятность выхода n штук, N -

атомных кластеров из зоны N_0 :

$$P_{N,n} = W_N^n (1 - W_N)^{\frac{N_0 - n}{N}} \frac{\left(\frac{N_0}{N}\right)!}{n! \left(\frac{N_0}{N} - n\right)!}. \quad (2)$$

Вероятность (2) не учитывает механизм фрагментации кластеров. Для того, чтобы учесть такой механизм будем считать, что процесс распада нестабильных кластеров идёт в основном (так оно и есть) через одноатомные распады. Тогда, если использовать результаты работы [1], где была найдена вероятность остаться в стабильном состоянии N -атомному кластеру, получим вероятность остаться в стабильном состоянии какому-либо одному атому N -атомного кластера

$$w_N = \exp\left(-\frac{q^2}{2m\Delta}\right), \quad (3)$$

где Δ - энергетическая глубина ямы в котрой находится атом, в [1] считали, что $\Delta = \delta$, где δ - энергия сублимации атома, m - масса атома. В итоге, можно показать, что вероятность обнаружить n штук, N -атомных стабильных кластеров, при выходе $N + k$ атомного нестабильного кластера из зоны N_0 равна

$$P_{N+k,n}^{(N)} = W_{N+k}^n (1 - W_{N+k})^{\frac{N_0 - n}{N+k}} \frac{\left(\frac{N_0}{N+k}\right)!}{n! \left(\frac{N_0}{N+k} - n\right)!} \left[w_N (1 - w_N)^k \frac{(N+k)!}{k! N!} \right]^n. \quad (4)$$

Далее найдём среднее число $\langle n_{N+k}^{(N)} \rangle$ стабильных N -атомных кластеров, при выходе $(N + k)$ -атомного нестабильного кластера из зоны N_0 :

$$\langle n_{N+k}^{(N)} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_{N+k,n}^{(N)} = \alpha_{N,k} W_{N+k} \frac{N_0}{N+k} (1 - W_{N+k} (1 - \alpha_{N,k}))^{\frac{N_0}{N+k} - 1}, \quad (5)$$

где $\alpha_{N,k} = w_N^k \frac{(N+k)!}{k! N!}$. Поскольку $N_0 \gg 1$, выражение (5) упрощается и

принимает вид:

$$\langle n_{N+k}^{(N)} \rangle = \alpha_{N,k} W_{N+k} \frac{N_0}{N+k} \text{Exp}\left[-(1 - \alpha_{N,k}) W_{N+k} \left(\frac{N_0}{N+k} - 1\right)\right]. \quad (6)$$

Выражение (6) можно еще упростить, если считать, что $W_{N+k} \left(\frac{N_0}{N+k} - 1\right) \ll 1$ (что соответствует действительности для рассматриваемых нами экспериментов), в

результате

$$\langle n_{N+k}^{(N)} \rangle = \alpha_{N,k} W_{N+k} \frac{N_0}{N+k}. \quad (7)$$

Далее найдём среднее количество $\langle n_N \rangle$ образовавшихся стабильных N атомных кластеров из зоны N_0 , для этого, очевидно, надо вычислить сумму

$$\langle n_N \rangle = \sum_{k=0}^{N_0-N} \langle n_{N+k}^{(N)} \rangle. \quad (8)$$

В результате, при условии справедливости выражения (7) для $\langle n_{N+k}^{(N)} \rangle$ на основе выражения (1) нами получена следующая аппроксимация для суммы (8) :

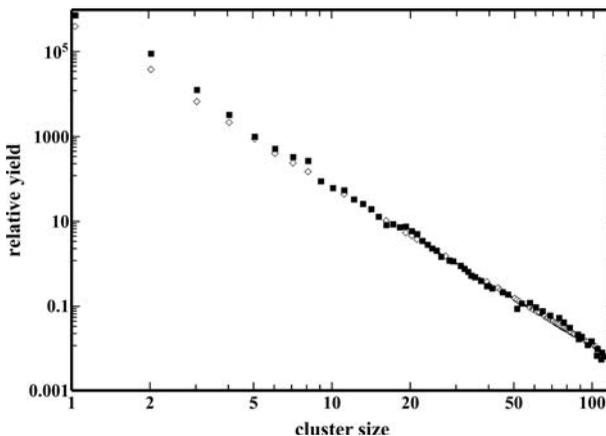
$$\langle n_N \rangle = \frac{2N_0}{\sqrt{\pi N}} \Gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{3mU_N(1+0.07\frac{q^2}{2m\Delta})}{q^2} \right). \quad (9)$$

3. Выбор энергии связи кластера U_N и сравнение с экспериментом

Следует сказать, что в [1] считается, что кластер имеет размер такой фигуры, где площадь поверхности этой фигуры $S_N \sim N^{2/3}$ и такими фигурами могут быть шар, куб и другие. Конечно, такое предположение является оценочным, а реальной зависимости площади поверхности от N можно узнать только в конкретном эксперименте, ведь степень изрытости поверхности определяется большим количеством параметров как самой поверхности, так и облучаемым веществом. Энергия связи кластера пропорциональна площади S_N . Причем, можно лишь сказать, что в общем случае площадь поверхности кластера как функция от N будет меняться в пределах $S_N \sim N^0$ (нет связи атомов кластера с поверхностью) до $S_N \sim N$ (каждый атом кластера связан с поверхностью). Поэтому, выбор $U_N = \delta f(N)$ (δ - энергия сублимации, $f(N)$ - некоторая функция) будем определять из наилучшего совпадения наших расчётов с экспериментом.

В качестве сравнения с экспериментом для определения U_N рассмотрим результаты в [2,3]. На эксперименте обычно измеряют относительные значения Y_N выхода кластеров с различным числом атомов. Поэтому, для сравнения с экспериментом, среднее число кластеров (8) следует сначала поделить на среднее число кластеров с $N = 30$ (точнее, можно выбрать любое N , но нам удобнее $N = 30$), аналогично нормируются и экспериментальные данные. Таким образом, по

определению $Y_N = \langle n_N \rangle / \langle n_{30} \rangle$. При проведении расчетов энергию сублимации δ мы выбирали в соответствии с [4], так что единственными варьируемыми параметрами в (8) являются импульс q и функция U_N . Для наилучшего согласия с экспериментом [3] была выбрана функция $U_N = \delta(1 + 0.38 \ln(N))$, подгоночный параметр $q = 88$, а $N_0 = 1000$ (хотя результаты расчёта относительного параметра Y_N , начиная с $N_0 > 200$ не менялись с ростом N_0). Следует сказать, что часто используют эмпирический степенной закон $Y_N = N^{-a}$ (где параметр a определяется в эксперименте, этот закон нормирован на $N = 1$). Для проведения сравнения с экспериментом в [3] параметр в степенном законе был там же найден и $a = 3.9$. На представленном рис.1 не иллюстрируем степенной закон $Y_N = N^{-3.9}/30^{-3.9}$, поскольку он практически точно совпал с нашим расчётом.



Относительный выход кластеров при распылении поверхности поликристаллического серебра ионами Xe^+ с энергией 15 keV: отметки в виде белого ромба - результат нашего расчета по формуле (8) при $U_N = \delta(1 + 0.38 \ln(N))$, $q = 88$, а $N_0 = 1000$, чёрные квадраты - экспериментальные данные (только нейтральные кластеры) [3].

Список литературы

- [1] Матвеев В.И., Кочкин С.А. ЖЭТФ. 137, 820 (2010).
- [2] C. Staudt, R. Heinrich, A. Wucher, Nucl. Instr. Meth. B -165, 677 ,2000, 164.
- [3] C. Staudt, A. Wucher, Phys. Rev. B, 66,2002, 075419-1.
- [4] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Наука, Москва ,1978, 792с.

**ИЗУЧЕНИЕ ЭМИССИИ ОТРИЦАТЕЛЬНО-ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ 3С-SiC
ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ Cs⁺
THE INVESTIGATION OF EMISSION OF NEGATIV-ION CLUSTERS 3C-SiC
UNDER CESIUM Cs⁺ ION BORBARDMENT**

Б. Г. Атабаев, Р. Джаббарганов, Б. А. Зияев

B.G. Atabaev, R. Dzabbarganov, B.A. Ziyayev

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУ Ташкент, Узбекистан

It is shown that the emission of negative-ion clusters exponential depends on the current density and energy of bombarding ions in the threshold area of sputtering. The dependences of cluster ions yields on the temperature of silicon carbide (SiC) surface at bombardment by Cs ions has been investigated. It is shown that formation of negative-ion clusters exponential depends on a cesium coverage of a substrate (with the maximal yields at 500°C). It is confirm the mechanism of a direct emission of clusters with the subsequent their ionization.

Результаты экспериментов на рис.1 показывают, что увеличение плотности тока первичного пучка ионов цезия повышает относительный выход кластерных ионов Si_n, C_m и Si_nC_m, причем с увеличением n и m этот эффект проявляется более четко. Бомбардировка мишени ионами цезия при линейном росте плотности тока аномально или экспоненциально усиливает выход различных отрицательных кластерных ионов, что приводит к увеличению доли кластерных ионов в масс-спектре отрицательно-ионного распыления. В масс-спектре продуктов распыления в виде отрицательных ионов наряду с атомарными ионами, составляющих материал мишени C⁻ и Si⁻, регистрируется заметное количество многоатомных гомоядерных кластерных ионов C_n(2÷11) и Si⁻(n=2÷5). Также наряду с некоторым количеством атомарных ионов основного соединения обнаруживаются так называемые комплексные ионы, образованные из составляющих материала мишени атомов в различных комбинациях ионы, типа (Si_mC_n)⁻, где 1≤m≤5, 1≤n≤7. Интенсивность кластерных ионов Si_m⁻ монотонно падает с увеличением числа атомов в кластере приблизительно как 1/Π^m, где m≈3-4, а распределение относительного содержания кластеров C_n⁻ и комплексных ионов SiO₂⁻, Si₂C₂⁻, Si₂C₃⁻, Si₂C₄⁻, Si₂C₅⁻, Si₃C⁻, Si₃C₃⁻, Si₃C₄⁻, Si₄O⁻, Si₄C₄⁻ содержат осцилляцию.

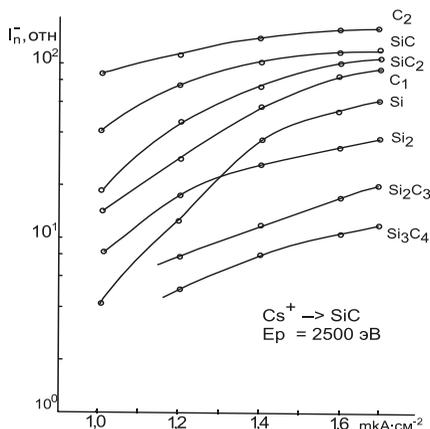


Рис.1. Зависимость эмиссии отрицательных кластерных ионов Si_m^- и Si_mC_n^- от плотности тока

Результаты исследования энергетической зависимости выхода вторичных отрицательно заряженных ионов при бомбардировке ионами цезия $E_p=0,1-3,0\text{кВ}$ карбида кремния приведены на рис.2.

В условиях распыления SiC при низких энергиях в масс-спектрах вторичных ионов обнаруживаются те многоатомные ионы, которые соответствуют конфигурации атомов в кристаллической структуре $(\text{SiC})^-$, $(\text{SiC}_2)^-$, $(\text{SiC}_3)^-$, $(\text{SiC}_4)^-$, и т.д. Видно, что эмиссия отрицательно-ионных кластеров экспоненциально зависит энергии бомбардирующих ионов в пороговой области распыления, что указывает на рекомбинационный механизм энергетического порога распыления кластеров.

На рис.3 приведены результаты исследования зависимости выхода кластерных ионов от температуры поверхности карбида кремния 3C-SiC при бомбардировке ионами Cs^+ при постоянной энергии и плотности тока. При росте температуры подложки происходит диффузия имплантированного из ионного пучка атомов цезия на поверхность с последующим десорбцией в вакуум при повышенных температурах. Видно, что образование отрицательно-ионных кластеров экспоненциально зависит от степени цезиевого покрытия подложки с максимальным выходом при 500 С.

Этот экспериментальный факт подтверждает механизм прямой эмиссии кластеров с последующей их ионизацией как целого над поверхностью.

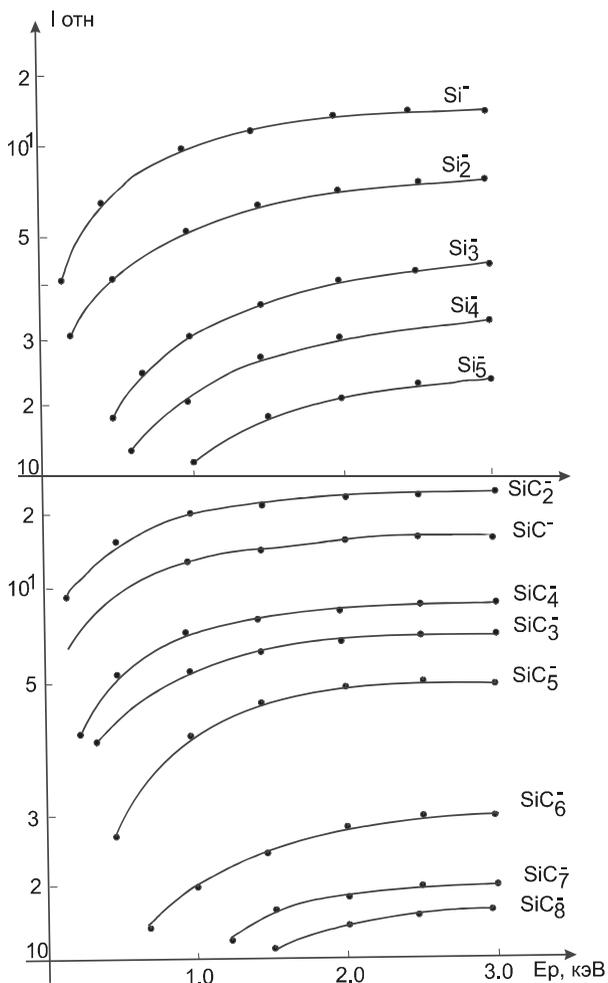


Рис.2. Зависимость эмиссии отрицательных кластерных ионов Si_m^- и SiC_n^- от энергии первичных ионов Cs^+ при бомбардировке SiC.

Полиатомные ионы вида C_n и Si_m , которые первоначально не присутствуют в кристалле, начинают появляться в спектре с увеличением энергии первичных ионов-

они формируются на поверхности в процессе распыления. Это указывает на то, что масс-спектр многоатомных ионов низких энергиях первичных бомбардирующих ионов имеет определенную связь с конфигураций атомов в кристаллической решетке.

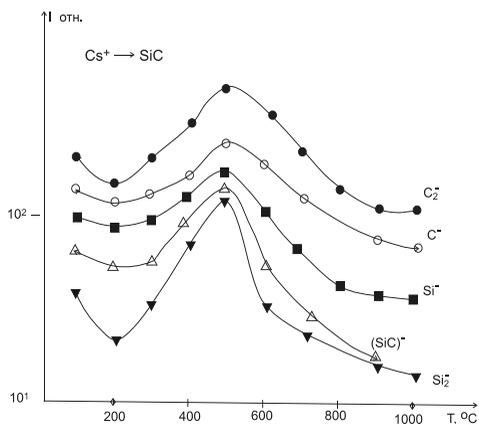


Рис.3. Зависимость эмиссии отрицательных кластерных ионов Si_m^- и $Si_mC_n^-$ от температуры мишени при бомбардировке SiC ионами Cs^+ .

Выходы C_n^- , измеренные как функции от энергии первичных ионов имеют одинаковый характер, что и кривая энергетической зависимости коэффициента распыления карбида кремния ионами цезия, вычисленная при помощи формулы, предложенной Пизой рис.2. Таким образом при бомбардировке SiC ионами цезия средних энергий происходит преимущественное распыление легкой компоненты, то есть отношение коэффициентов распыления Y_c/Y_{Si} выше, чем отношение атомных долей на глубине зарождения распыленных частиц.

Анализ масс-спектров кластерного распыления пленки SiC при бомбардировке ионами цезия позволил выделить два основных процесса эмиссии кластеров. Первая группа – образование димеров субрешеток кремния и углерода за счет генерации вакансий. Вторая – эмиссия кластеров карбида кремния как целого при образовании клинов смещения.

В первом случае образование димеров субрешеток Si_2 и C_2 происходит за счет вакансий углерода и кремния. Если преобладают вакансии у углерода, то преимущественно образуются димеры кремния. И наоборот – при генерации вакансий кремния эмитируются димеры углерода. Кластерное распыление при этом зависит от конкуренции образования кластеров Si_n и C_m за счет вакансий.

**ЭФФЕКТ ДИМЕРИЗАЦИИ АТОМОВ СЕЛЕНА И ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$
THE EFFECT OF Se AND Zn ATOMS DIMERIZATION ON
 $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ SOLID SOLUTION SURFACE**

Б. Г. Атабаев, Р. Джаббарганов, Б. А. Зияев

B.G. Atabaev, R. Dzabbarganov, B.A. Ziyayev

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУ Ташкент, Узбекистан

Using secondary ion emission method the effect of Se and Zn atoms dimerization on $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ solid solution surface are investigated. It is shown the dimerization of surface atoms of Se and Zn originates from two dimensional structure of Se and Zn layers, but dimerization of germanium atoms originates from position in bulk structure of solid solution.

Нами исследован атомарный и кластерный состав поверхности твердого раствора замещения $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, имеющего объемную структуру тетраэдрических связей димеров германия и связей германий-германий, германий-селен и германий-цинк, влияющего на электрофизические и фотоэлектрические свойства исследуемого материала. На рис.1. приведены экспериментальные результаты масс-спектров вторичной отрицательно-ионной эмиссии $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ при бомбардировке первичными ионами Cs^+ с энергией 2 кэВ.

Изучение ионного распыления поверхности твердых растворов $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ представляет большой интерес с точки зрения как механизма образования кластера, так и ионообразования при распылении. Очень интересны, например, бинарные соединения типа Ge_2 или ZnSe , в которых распыление и ионизация происходят по более сложному механизму, чем при распылении однокомпонентных металлов и полупроводников. В о первых, вероятность образования отрицательных ионов определяется родом химической связи, во вторых, при распылении многокомпонентных мишеней существует так называемый эффект преимущественного или селективного распыления одной из компонент.

В связи со сказанным выше, нами исследовалась эмиссия отрицательно-заряженных кластерных ионов при распылении поверхности твердого раствора $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ионами цезия. Изучены следующие аспекты эмиссии кластеров: масс -

спектры отрицательно- ионной составляющей распыления $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$; распыления относительного содержания распыленных молекул ионов в зависимости от числа составляющих, образующих кластеры и выхода кластерных ионов от температуры распыляемой мишени.

Результаты экспериментов показали, что масс-спектры вторичной отрицательно-ионной эмиссии $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ достаточно сложные: Очень своеобразен и сложен масс- спектр продуктов распыления в виде отрицательных ионов (Рис.1 а,б). Наряду с одноатомными ионами, составляющих материал мишени Ge_1 , Zn_1 , Se_1 , в масс- спектре содержится пики гомогенных кластерных ионов Ge_n ($n=2-3$), Zn_n ($n=2$) Se_n ($n=2$).

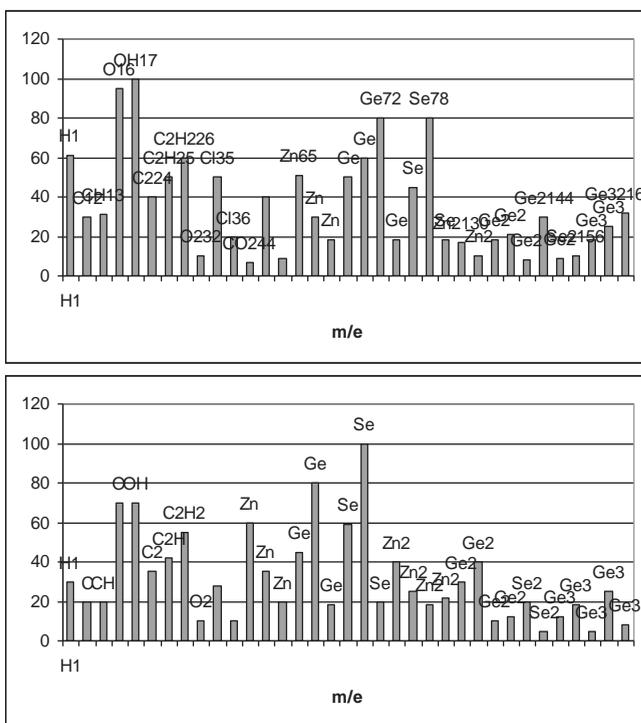


Рис.1. Масс- спектр отрицательно- ионного распыления образцов $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ при бомбардировке поверхности ионами цезия с энергией 2 кэВ: а) при комнатной температуре; б) при температуре 400°C.

Каждая из перечисленных выше групп многоатомных ионов обладает специфическим распределением относительного содержания в зависимости от n . Интенсивность кластерных ионов Ge_n монотонно падает с увеличением числа атомов в кластере.

Результаты исследования зависимости выхода вторичных отрицательно-заряженных кластерных ионов от температуры поверхности $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ при бомбардировке ионами цезия представлены на рис.1 б. Видно, что ионно-ионная эмиссия обнаруживает большую зависимость от температуры мишени. Можно предложить следующее объяснение. С ростом температуры мишени на поверхности происходит ряд явлений:

а) термодесорбция легкосвязанных частиц из физически адсорбированных состояний, а при более высоких температурах и из хемосорбированных;

б) диссоциация, либо термическое разложение химических соединений и окислов, образованных на распыляемой поверхности.

При бомбардировке исследуемой мишени ионами щелочных металлов процесс приобретает сложный характер. По сути в этом случае происходит медленное образование пленки щелочного металла самим бомбардирующим пучком ионов цезия. С повышением температуры начинается десорбция щелочного металла цезия, находящегося на поверхности мишени. Вследствие этого резко изменяется работа выхода бомбардируемой поверхности, что в свою очередь приводит к уменьшению выхода вторичных отрицательных ионов.

Как термодесорбция, так и терморазложение вносят определенный вклад в изменение интенсивности той или иной компоненты масс-спектра и, следовательно, в температурную зависимость масс-спектра. Несмотря на это, согласно динамике изменения выхода I_n вторичных отрицательно-заряженных кластерных ионов с увеличением температуры распыляемого образца, в данном случае наблюдается зависимость I_n от изменений работы выхода $\Delta\Phi$ поверхности распыляемого образца. Закономерности высокотемпературного распыления, которые должны проявляться при распылении твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ будут выявлены при исследовании температурной зависимости выхода нейтральной компоненты распыления $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$.

Изложенные выше результаты показывают, что информация представляемая полиатомными ионами, может служить при определенных условиях распыления методом получения информации о димеризации атомов и структуре поверхности.

**ИНВАРИАНТНОЕ ПОГРУЖЕНИЕ. ТОЧНОЕ И МАЛОУГЛОВОЕ РЕШЕНИЯ
ДЛЯ ФУНКЦИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СИГНАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

**INVARIANT IMBEDDING METHOD. THE SMALL ANGLE APPROXIMATION
AND THE EXACT NUMERICAL SOLUTIONS FOR ELECTRON SPECTROSCOPY
ANALYSIS.**

В.П. Афанасьев, П.С. Капля
V.P. Afanas'ev, P.S. Kaplya

*Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Красноказарменная ул., д.14,
111250, Москва, Россия, e-mail: pavel@kaplya.com ;*

Small angle and exact numerical solutions for electron reflection, transmission functions and photoelectron and Auger electron flux density functions are presented. Analytical formulas are compared to exact numerical solution and Monte-Carlo simulations and calculations using transport approximation.

На фоне прогресса в элементной базе приборов электронной спектроскопии (ЭС) бросается в глаза заметное отставание в совершенствовании методик расшифровки угловых и энергетических спектров ЭС с целью получения надежной информации об исследуемых объектах. Базовые методы анализа сигналов ЭС были созданы в 80е годы прошлого века и основаны на методах имитационного моделирования процессов в приближении парных соударений или моделировании методом Монте-Карло (МК) [1] и аналитических подходов в рамках транспортного приближения [1]. Традиционно, в задачах многократного электронного рассеяния с успехом использовалось Малоугловое Приближение (МП) [2, 3]. Цель настоящей работы состоит в «реабилитации» МП, демонстрации высокой эффективности МП в сочетании с методом сферических гармоник в решении задач ЭС. Будут представлены аналитические решения, описывающие угловые и энергетические спектры в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭ) и спектроскопии пиков упруго-отраженных электронов. Апробация полученных формул выполнена на основе сравнения с точными численными решениями уравнений и результатами МК моделирования.

Будем искать функции отражения R , пропускания T , функцию плотности потока фотоэлектронов Q и Оже -электронов A в виде разложения по азимутальным гармоникам и кратностям неупругого рассеяния.

$$F(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi - \varphi_0) = \sum_{m=0}^l \sum_{k=0}^{\infty} F_k^m(\tau, \mu_0, \mu) \exp[-im(\varphi - \varphi_0)] x_m^k(\Delta) \quad (1)$$

$$F = R, T, Q, A$$

где $\tau = z/l_{tot}$ – толщина исследуемого слоя в длинах полного пробега, Δ – потеря энергии, $\theta_0 = \arccos \mu_0$ – полярный угол, определяющий направление зондирования мишени по отношению к нормали мишени z , направленной вглубь слоя, $\theta = \arccos \mu$ – угол визирования потока электронов, φ – азимутальный угол между направления зондирования и рассеяния.

Для решения граничной задачи для функций R, T, Q, A уравнение переноса решается методом инвариантного погружения. Малоугловое решение для функций будем искать в виде разложения по полиномам Лежандра

$$F_k^m(\tau, \mu_0, \mu) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{l} F_{l,k}(\tau) P_l^m(\mu_0) P_l^m(\mu) \quad (2)$$

В работе представлены уравнения для функций R, T, Q, A , их решения в малоугловом приближении имеют вид:

- функция пропускания

$$T_{l,k}(\tau) = \mu \left(\frac{1-\lambda}{\mu} \tau \right)^k \frac{1}{k!} \exp\left(-\frac{1-\lambda x_l}{\mu} \tau\right) \quad (3)$$

- функция отражения

$$R_{l,k} = \frac{\mu \mu_0}{\mu + \mu_0} \left(-\log(1-\lambda x_l) - \left\{ E_1 \left[(1-\lambda x_l) \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0} \right) \tau \right] - E_1 \left[\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0} \right) \tau \right] \right\} \right), k \neq 0$$

$$R_{l,k} = \frac{\mu \mu_0}{\mu + \mu_0} \frac{(1-\lambda)^k}{k!} \left[\frac{\gamma \left(k, (1-\lambda x_l) \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0} \right) \tau \right)}{(1-\lambda x_l)^k} - \gamma \left(k, \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0} \right) \tau \right) \right], k = 0 \quad (4)$$

- функция плотности потока фотоэлектронов

$$Q_{l,k} = \mu \frac{\lambda_\gamma F_l}{1-\lambda x_l} \left(\frac{1-\lambda}{1-\lambda x_l} \right)^k \left[1 - \exp\left(-\tau \frac{1-\lambda x_l}{\mu}\right) \sum_{n=0}^k \left(\tau \frac{1-\lambda x_l}{\mu} \right)^n \frac{1}{n!} \right] \quad (5)$$

- функция плотности потока Оже-электронов

$$A_{l,k} = \mu \frac{\lambda_{\gamma A}}{1 - \lambda_{\gamma l}} \left(\frac{1 - \lambda}{1 - \lambda_{\gamma l}} \right)^k \left[1 - \exp \left(-\tau \frac{1 - \lambda_{\gamma l}}{\mu} \right) \sum_{n=0}^k \left(\tau \frac{1 - \lambda_{\gamma l}}{\mu} \right)^n \frac{1}{n!} \right] \quad (6)$$

где $\lambda = \frac{\sigma_{el}}{\sigma_{el} + \sigma_{\Gamma}}$ – альbedo однократного рассеяния, $\lambda_{\gamma} = \frac{\sigma_{\gamma}}{\sigma_{el} + \sigma_{\Gamma}}$ – альbedo

фоторождения, $\lambda_{\gamma A} = \frac{\sigma_{\gamma A}}{\sigma_{el} + \sigma_{\Gamma}}$ – альbedo рентгеновской Оже-эмиссии, x_l – коэффициенты разложения дифференциального упругого рассеяния в ряд по полиномам Лежандра, F_l – коэффициенты разложения дифференциального сечения фоторождения в ряд по полиномам Лежандра.

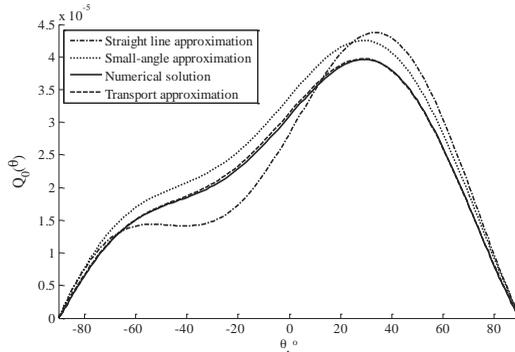


Рис. 1. Угловые распределения фотоэмиссии от полубесконечного слоя золота Au 4D3/2. Угол зондирования – 30°

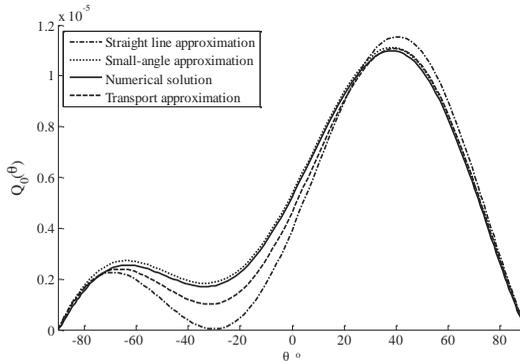


Рис. 2. То же для кремния Si 2S1/2. Угол зондирования – 30°

На рис. 1 и рис. 2 представлены угловые распределения пиков фотоэлектронов эмитированных с уровня 4D3/2 золота и уровня 2S1/2 кремния. Оба графика указывают на недопустимо высокую погрешность приближения «прямо-вперед» или Strait line approximation. Для золота более качественный результат дает транспортное приближение, для малоуглового приближения необходимо вводить корректирующий фактор Q_{eff} , представляющий постоянную, не зависящую от угла рассеяния величину. С уменьшением атомного номера элемента ошибка, возникающая в расчетах на основе транспортного приближения, начинает расти, что иллюстрирует угловое распределение фотоэлектронов с уровня 2S1/2 кремния. Отметим, что ошибка, даваемая транспортным приближением, не корректируется постоянным множителем Q_{eff} . Но для «легких» элементов ($Z \leq 20$) прекрасные результаты дает малоугловое приближение (см. рис. 2). Мы здесь имеем ситуацию, описанную в работе [4], и посвященную отражению электронов от твердого тела: для тяжелых элементов $Z > 30$ использование транспортного приближения [1] дает удовлетворительные результаты, качество которых резко падает с уменьшением Z , но для $Z < 30$ малоугловое приближение прекрасно описывает процесс отражения электронов.

Неустранимым недостатком транспортного приближения, в существующей на сегодняшний день редакции [1], является невозможность его использования для слоев конечной толщины. Малоугловое приближение (см. (1)-(6)) не имеет ограничений по толщине слоя, с уменьшением толщины резко падает погрешность вычислений в малоугловом приближении.

В работе, наряду с РФЭС приложениями, обсуждаются вопросы интерпретации сигналов ХПЭ и Оже-спектроскопии. В малоугловом приближении построено обобщение функции Гаудсмита и Саундерсена, обобщение, позволяющее описывать «эффект поворота тела яркости» [5].

1. C.J. Powell, A. Jablonsky, J. Electron.Spectrosc. Relat.Phenom. 178–179 (2010) 331.
2. S. Goudsmit, J.L. Saunderson, Phys.Rev. 58 (1940) 36.
3. W. Scott, Rev. of Modern Phys. 35 (1963) 231.
4. G.D. Archard, J.Appl.Phys. 32 (1961) 1505.
5. A.I. Kuzovlev, V.A. Kurnaev, V.S. Remizovich, N.N. Trifonov, Nucl.Instr. and Meth. 135 (1998) 5.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ НЕУПРУГОГО
РАССЕЯНИЯ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ, СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ И ОЖЕ-СПЕКТРОВ**

**DIFFERENTIAL INVERSE INELASTIC MEAN FREE PATH RECONSTRUCTION
METHODS FROM ELECTRON ENERGY LOSS (EELS), PHOTOEMISSION (PES)
AND AUGER SPECTRA**

В.П. Афанасьев¹, П.С. Капля¹, А.С. Грязев¹, Д.С. Ефременко², Ю.О. Андреева¹
V.P. Afanas'ev¹, P.S. Kaplya¹, A.S. Gryazev¹, D.S. Efremenko², Y.O. Andreyeva¹

¹ *Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Красноказарменная ул.,
д.14, 111250, Москва, Россия, e-mail: pavel@kaplya.com*

² *German Aerospace Centre (DLR e.V.), Remote Sensing Technology Institute (IMF),
Oberpfaffenhofen, 82234 Wessling, Germany*

Method of the differential inverse inelastic mean free path reconstruction from the Photoemission, Auger, Reflected and Transmitted Electron Energy Loss spectra is presented. Reconstruction algorithm is based on the fitting procedure. Calculations based on obtained data are compared to the experimental data for different spectroscopy methods.

Центральной проблемой количественной электронной спектроскопии является отсутствие надежных данных по дифференциальным по энергии сечениям неупругого рассеяния. Усложняет проблему необходимость рассмотрения поверхности мишени как слоисто неоднородного объекта с различными законами потерь энергии в приповерхностных слоях $x_{ins}(\Delta)$ и удаленном от поверхности однородном массиве мишени $x_{inB}(\Delta)$.

Задача восстановления сечений $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{ins}(\Delta)$ относится к классу некорректных задач математической физики. Для решения обратной задачи: восстановления дифференциального сечения из спектра многократного рассеяния Тугаардом [1, 2] создана процедура вычитания пика упруго-отраженных электронов из спектра Характеристических Потерь Энергии (ХПЭ) электронов с последующей нормировкой на площадь под упругим пиком. В модели Тугаарда [1, 2] пренебрегается различием в виде сечений в поверхностных слоях и однородном массиве мишени. Выполнение данной процедуры приводит к появлению отрицательных, не имеющих физического смысла областей в сечении $x_{in}(\Delta)$. Вернером [3] в развитие идей [1] создается методика, использующая два ХПЭ спектра, измеренных в различных геометриях, и позволяющая восстанавливать $x_{inB}(\Delta)$, и $x_{ins}(\Delta)$. В наших работах [4, 5] развита методика, позволяющая обрабатывать системы, включающие произвольное число ХПЭ спектров.

Также показана очень низкая обусловленность задачи, что не позволяет получать однозначные данные о сечениях $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$. Низкая обусловленность задачи о восстановлении сечений заставляет возвращаться к схеме Т угаарда [1, 2], вычисляя «среднее по мишени» сечение $x_{in}(\Delta)$.

Наиболее надежным методом решения обратных задач, подобных той, что представлена выше, является процедура подбора (fitting) [6]. Метод подбора не требует выполнения никаких подготовительных процедур: вычитания пиков, сформированных теми электронами, что не испытали неупругих рассеяний, проведения нормировок и т.д. Огромным преимуществом метода подбора является возможность использования сигнала многократного неупругого рассеяния, возникающего в любой из различных разновидностей электронной спектроскопии. Мы будем использовать для восстановления сечений $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ спектры ХПЭ $R(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$, Оже-эмиссии $A(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$, РФЭС $Q(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$ и спектры, измеренные в геометрии «на прострел» $T(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$.

Процедуру подбора мы будем строить на основе точного решения упругой задачи. Энергетический спектр, описываемый функциями $Q(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$, $A(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$, $R(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$ и $T(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$ в широком интервале потерь энергии представляем в виде разложения в ряд по кратностям неупругого рассеяния:

$$F(z, \Delta, \Omega_0, \Omega) = F_0(z, \Omega_0, \Omega) \delta(\Delta) + \sum_{k=1}^{\infty} F_k(z, \Omega_0, \Omega) x_{in}^k(\Delta) \quad (1)$$

$$F = R, T, Q, A$$

где z – толщина слоя, $\tau = z / l_{tot}$, $\Omega_0 = (\theta_0, \varphi_0)$, $\Omega = (\theta, \varphi)$ – начальный угол падающего потока частиц (фотонов или электронов) и угол вылета электронов;

$$x_{in}^1(\Delta) = x_{in}(\Delta); x_{in}^{k+1}(\Delta) = \int_0^{\Delta} x_{in}^k(\Delta - \varepsilon) x_{in}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

Нормированное на единицу сечение однократного рассеяния $x_{in}(\Delta) = \omega_{in}(\Delta) / \sigma_{in}$ определяет энергетический спектр, наблюдаемый после акта однократного неупругого рассеяния, а k -кратная свертка $x_{in}^k(\Delta)$ определяет спектр потери энергии Δ , фиксируемый после k последовательных актов неупругого рассеяния.

Уравнения (1) описывают энергетические спектры, сформированные рентгеновскими фотоэлектронами, Оже-электронами и отраженными электронами. Различия в уравнениях определяются видом функций $Q_k(z, \Omega_0, \Omega)$, $A_k(z, \Omega_0, \Omega)$ и $R_k(z, \Omega_0, \Omega)$, $T_k(z, \Omega_0, \Omega)$; функций, которые являются решением упругой задачи.

В работах [7, 8] была написана система уравнений для функций $Q(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – необходимая для расчета $Q_k(\mu_0, \mu, \varphi)$:

$$\frac{1}{\mu} Q_k - \frac{(1-\lambda)}{\mu} Q_{k-1} = \delta_{k0} \lambda_{\gamma} \cdot f + \lambda_{\gamma} \cdot f \otimes R_k + \lambda \cdot Q_k \otimes x_{el} + \lambda \sum_{m=0}^{k-1} Q_{k-m} \otimes (x_{el} \otimes R_m) \quad (3)$$

где $\omega_{el}(\mu', \mu, \varphi)$, σ_{el} – дифференциальное и полное сечения упругого рассеяния, $x_{el} = \omega_{el} / \sigma_{el}$; $\omega_{in}(E_0, \Delta)$, σ_{in} – дифференциальное и полное сечения неупругого рассеяния $x_{in} = \omega_{in} / \sigma_{in}$; $\sigma_{x \rightarrow e}$ – полное сечение фотоионизации, $\arccos \mu$ – полярный угол, отсчитываемый от нормали к поверхности мишени, φ – азимутальный угол;

$$\lambda = \sigma_{el} / (\sigma_{in} + \sigma_{el}), \quad \lambda_{\gamma} = \sigma_{x \rightarrow e} / (\sigma_{in} + \sigma_{el})$$

$$f(\mu, \mu_0, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=0}^3 \beta_i P_i(\theta), \quad \cos \theta = \mu \mu_0 - \sqrt{(1-\mu^2)(1-\mu_0^2)} \cdot \cos \varphi;$$

$$F(\mu, \mu_0, \varphi) = \sigma_{x \rightarrow e} f(\mu, \mu_0, \varphi).$$

$F(\mu, \mu_0, \varphi)$ – функция источников фотоэлектронов [9].

В уравнении (3) мы ввели обозначение:

$$x_{el} \otimes R_m = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} x_{el}(\mu_0, \mu', \varphi - \varphi') R_m(\tau, \mu', \mu'', \varphi') \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi'$$

Для коэффициентов $R_k(\mu_0, \mu, \varphi)$ в функции отражения электронов:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0} \right) R_k(\mu_0, \mu, \varphi) &= \lambda x_{el}(\mu_0, \varphi_0, -\mu, \varphi) + \lambda x_{el} \otimes R_k + \lambda R_k \otimes x_{el} \\ &+ \lambda R_0 \otimes x_{el} \otimes R_k + \lambda R_k \otimes x_{el} \otimes R_0 \\ &+ \lambda \sum_{j=1}^{k-1} R_{k-j} \otimes x_{el} \otimes R_j + (1-\lambda) \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_0} \right) R_{k-1}(\mu_0, \mu, \varphi) \end{aligned} \quad (4)$$

Запишем уравнение для функции пропускания, для $k>0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} T_k(\tau) + \frac{1}{\mu_0} T_k(\tau) &= \lambda L_k \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right) \cdot x_{el}^{\dagger} \\ + \frac{1-\lambda}{\mu} T_{k-1}(\tau) + \lambda \cdot T_k(\tau) \otimes x_{el}^+ + \lambda \sum_{k=0}^n L_k \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right) \cdot x_{el}^- \otimes R_{n-k}(\tau) \\ + \lambda \sum_{k=0}^{n-1} T_k(\tau) \otimes x_{el}^- \otimes R_{n-k}(\tau) + \lambda \cdot T_k(\tau) \otimes x_{el}^- \otimes R_0(\tau) \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение для плотности потока Оже-электронов имеет вид аналогичный уравнению (3), с той лишь разницей, что функция источников Оже-электронов $\Phi(\mu, \mu_0, \varphi)$ сферически симметрична:

$$\begin{aligned} \Phi(\mu, \mu_0, \varphi) &= \sigma_{x \rightarrow eA} / 4\pi; \quad \lambda_{\gamma A} = \sigma_{x \rightarrow eA} / (\sigma_{in} + \sigma_{el}); \\ \frac{1}{\mu} A_k(\mu_0, \mu, \varphi) - \frac{(1-\lambda)}{\mu} A_{k-1}(\mu_0, \mu, \varphi) &= \delta_{k0} \lambda_{\gamma A} + \\ + \lambda_{\gamma A} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^0 R_k(\mu', \mu, \varphi') \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi' + \lambda \cdot A_k \otimes x_{el} + \lambda \sum_{m=0}^{k-1} A_{k-m} \otimes x_{el} \otimes R_m \end{aligned} \quad (7)$$

В данной работе представлен наиболее эффективный метод восстановления сечений неупругого рассеяния, основанный на процедуре подбора. С помощью данного метода можно восстанавливать неупругие сечения $x_{in}(\Delta)$ из различных спектров (РФЭС, ХПЭ и др.). Представленный в работах [1, 2] метод приводит к особенностям, не имеющим физического смысла. Изложенная в работе [3] методика обладает плохой обусловленностью.

В работе будет проанализировано влияние различных факторов на вид восстанавливаемых спектров.

1. S. Tougaard, J. Kraaer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1651.
2. S. Tougaard, I. Chorkendorff, Phys. Rev. B 35 (1987) 6570.
3. W.S.M. Werner, T. Cabela, J. Zemek, P. Jiricek. Surface Science 470 (2001) 325.
4. В.П. Афанасьев, Д.С. Ефременко, А.В. Лубенченко, М. Вент, М. Вос, Известия РАН. Серия физическая, Т.74, № 2 (2010) 239–243.
5. В. П. Афанасьев, Д.С. Ефременко, А.В. Лубенченко, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 4 (2011) 77–84.
6. V. Afanas'ev, A. Lubenchenko, M. Gubkin, Eur. Phys. J. B 37 (2004) 117.
7. V.P. Afanas'ev, P.S. Kaplya, A.V. Lubenchenko, O.I. Lubenchenko, Vacuum 105 (2014) 96.
8. В.П. Афанасьев, П.С. Капля, О.Ю. Головина, А.С. Грязев, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования №1 (2015) 68–73.
9. M. Trzhaskovskaya, V. Nefedov, Y. Yarzhevsky, At. Data Nucl. Data 77 (2001) 97.

СПЕКТРЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ Be И W BERYLLIUM Be AND TUNGSTEN W PHOTOEMISSION SPECTRA

В.П. Афанасьев, П.С. Капля, А.С. Грязев, Н.В. Ляпунов
V.P. Afanas'ev, P.S. Kaplya, A.S. Gryazev, N.V. Lyapunov

*Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Красноказарменная ул., д.14,
Москва, Россия, e-mail: pavel@kaplya.com ;*

Photoelectron spectra (PES) of layered inhomogeneous sample are studied.
The impact of substrate on the over layer film's signal formation is analyzed.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является сегодня наиболее популярным методом анализа поверхности твердых тел [1]. Наиболее широкое использование для количественного определения компонентного состава материалов получил метод, основанный на определении площадей пиков сформированных фотоэлектронами, не испытавшими неупругие соударения от момента рождения до выхода в вакуум. Как показано Тугаардом [2], площадь под пиком не всегда однозначно соответствует количеству определяемого материала в приповерхностных слоях. Однозначно восстановить послойный профиль материала по сигналу рентгеновской фотоэлектронной эмиссии можно, только анализируя достаточно широкий интервал потерь энергии, примыкающий к пику. Выполнить подобный анализ возможно, если известны дифференциальные сечения неупругих потерь энергии $x_m(\Delta)$ для компонент, образующих исследуемый материал. Особый интерес в задачах взаимодействия высокотемпературной плазмы с обращенными к ним материалами представляют бериллий Be и вольфрам W.

В работе строится методика восстановления сечений из экспериментальных данных, представляющих собой сигнал многократного неупругого рассеяния, построенная на основе метода подбора (fitting). Для комфортного выполнения процедуры подбора, вычисление энергетических спектров Характеристических Потерь Энергии электронов (ХПЭ или REELS, TEELS), энергетических спектров Рентгеновской Фотоэлектронной Эмиссии (РФЭС) и т.д., необходимо выполнять за доли секунды. Для решения указанной проблемы в работе строятся вычислительные схемы, основанные на численных решениях уравнений, представляющих собой решения граничных задач для уравнения переноса.

Рентгеновская фотоэлектронная эмиссия слоисто неоднородных мишеней

Одной из проблем, возникающих при построении процедуры восстановления сечений $x_m(\Delta)$, является необходимость представления однородных образцов в виде многослойных структур с различными законами потерь энергии в приповерхностных слоях $x_{inS}(\Delta)$ и удаленном от поверхности однородном массиве образца $x_{inB}(\Delta)$.

Описание спектров РФЭС выполняется в двухслойной модели. Поскольку толщина используемых образцов значительно превышает величину средней длины пробега электрона между двумя последовательными неупругими рассеяниями, считаем толщину bulk-слоя бесконечной.

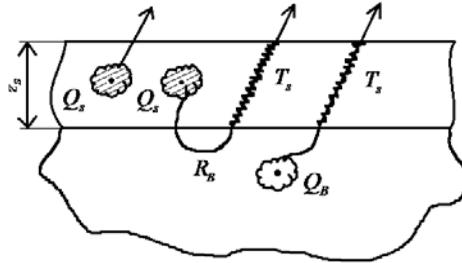


Рис. 1. Формирование РФЭС спектра, учитывающее различие в законах потерь энергии в приповерхностном слое $x_{inS}(\Delta)$ и однородном массиве мишени $x_{inB}(\Delta)$. Не учитывается вклад фотоэлектронов, отраженных от слоя z_s , в котором справедлив закон потерь энергии $x_{inS}(\Delta)$.

В соответствии с рис. 1, пренебрегая процессами отражения от слоя z_s , энергетический РФЭС спектр можно описать формулой:

$$\begin{aligned}
 Q(\mu_0, \mu, \varphi, \Delta) = & Q_S(z_S, \mu_0, \mu, \varphi, \Delta) + \\
 & + \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{-1}^0 d\mu' \int_0^\Delta d\varepsilon \cdot Q_B(\mu_0, \mu', \varphi - \varphi', \Delta - \varepsilon) T_S(z_S, \mu', \mu, \varphi', \varepsilon) + \\
 & + \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{-1}^0 d\mu' \int_0^\Delta d\varepsilon \int_0^{2\pi} d\varphi'' \int_0^1 d\mu'' \int_0^\Delta d\varepsilon' \cdot Q_S(z_S, \mu'', \varphi - \varphi'', \Delta - \varepsilon') \cdot \\
 & \cdot R_B(\mu'', \mu', \varphi'' - \varphi', \varepsilon' - \varepsilon) T_S(z_S, \mu', \mu, \varphi', \varepsilon'' - \varepsilon)
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Энергетический спектр, описываемый функциями $Q(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$, $A(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$, $R(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$ и $T(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$ в широком интервале потерь энергии представляем в виде разложения в ряд по кратностям неупругого рассеяния:

$$\begin{aligned}
 F(z, \Delta, \Omega_0, \Omega) = & F_0(z, \Omega_0, \Omega) \delta(\Delta) + \sum_{k=1}^{\infty} F_k(z, \Omega_0, \Omega) x_{in}^k(\Delta) \\
 F = & R, T, Q, A
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

где z – толщина слоя, $\Omega_0 = (\theta_0, \varphi_0)$, $\Omega = (\theta, \varphi)$ – начальный угол падающего потока частиц (фотонов или электронов) и угол вылета электронов; $\mu' = \cos(\theta')$;

$$x_m^1(\Delta) = x_m(\Delta); x_m^{k+1}(\Delta) = \int_0^\Delta x_m^k(\Delta - \varepsilon) x_m(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3)$$

Нормированное на единицу сечение однократного неупругого рассеяния $x_m(\Delta) = \omega_m(\Delta) / \sigma_m$ определяет энергетический спектр, наблюдаемый после акта однократного неупругого рассеяния, а k -кратная свертка $x_m^k(\Delta)$ определяет спектр потери энергии Δ , фиксируемый после k последовательных актов неупругого рассеяния. С точки зрения формулы (1), функции $Q(z, \Delta, \Omega_0, \Omega)$ с индексами S и B различаются только сечениями неупругого рассеяния – $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$. Коэффициенты $Q_k(z, \Omega_0, \Omega)$ для функций с индексами S и B абсолютно одинаковы и являются решениями уравнения для полубесконечной мишени:

$$\frac{1}{\mu} Q_k - \frac{(1-\lambda)}{\mu} Q_{k-1} = \delta_{k0} \lambda_{\nu} \cdot f + \lambda_{\nu} \cdot f \otimes R_k + \lambda \cdot Q_k \otimes x_{el} + \lambda \sum_{m=0}^{k-1} Q_{k-m} \otimes (x_{el} \otimes R_m), \quad (4)$$

или уравнения для слоя конечной толщины:

$$\frac{\partial Q_k}{\partial z} + \frac{1}{\mu} Q_k - \frac{(1-\lambda)}{\mu} Q_{k-1} = \delta_{k0} \lambda_{\nu} \cdot f + \lambda_{\nu} \cdot f \otimes R_k + \lambda \cdot Q_k \otimes x_{el} + \lambda \sum_{m=0}^{k-1} Q_{k-m} \otimes (x_{el} \otimes R_m). \quad (5)$$

Уравнения для определения функций $T(z, \mu', \mu, \varphi', \Delta)$, $R(z, \mu', \mu, \varphi', \Delta)$, схемы их точного решения и решения, найденные в малоугловом приближении, представлены в работе [3].

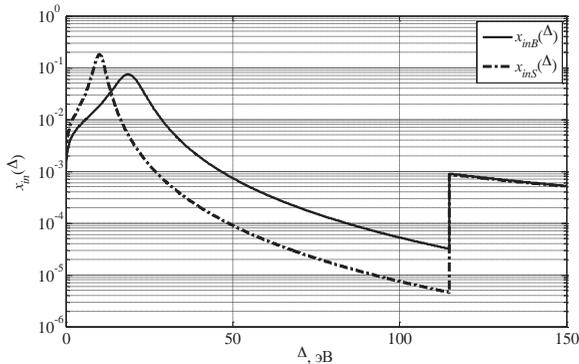


Рис. 2. Сечения неупругого рассеяния $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$.

Решения уравнений (4) и (5) мы определим как в малоугловом приближении, так и точным численным методом. Бериллий Be и вольфрам W имеют резко различные

атомные номера ($Z_{Be} = 4$, $Z_W = 74$), но сечение упругого рассеяния пропорционально Z^2 , поэтому в работе будет определено влияние фактора обратного рассеяния на формирование вклада процессов возбуждения поверхностных плазмонов. Фактор обратного рассеяния определяет последнее слагаемое в формуле (1), или центральный граф на рис. 1 ($Q_S-R_B-T_S$). Результаты восстановления неупругих сечений бериллия представлены на рис. 2. Использование сечений, представленных на рис. 2 и коэффициентов Q_k , определенных на основе формулы (4), приводит к удовлетворительному соответствию экспериментальных [4] и расчётных данных, представленных на рис. 3.

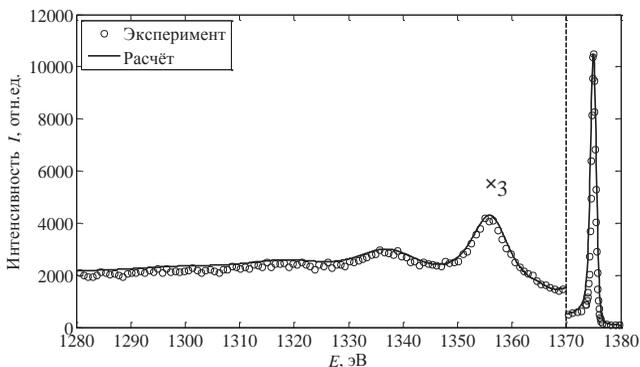


Рис. 3. РФЭС спектр Ве (эксперимент – [4]).

Наличие экспериментально апробированной методики расчета РФЭС спектров, формируемых слоисто неоднородными образцами, открывает возможность теоретического исследования рентгеновской фотоэмиссии слоисто неоднородных структур, таких как бериллий-вольфрам. Схема расчета спектров, создаваемых мишенями типа Ве/W, подобно представлена на рис. 1. РФЭС исследование, сравнение расчетных и экспериментально измеренных спектров для подобных многослойных структур позволит ответить, например, на вопрос влияния интерфейсов Ве/W на процессы возбуждения поверхностных плазмонов.

1. C.J. Powell, A. Jablonsky, J. Electron.Spectrosc.Relat.Phenom. 178–179 (2010) 331.
2. S. Tougaard, J.Vac.Sci.Technol. A14 (1996) 1415.
3. V.P. Afanas'ev, D.S. Efremenko, A.V. Lubenchenko, Light Scattering Reviews 8, Springer (2013) 363–424.
4. C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, USA, 1979.

**О МЕХАНИЗМАХ ВЫБИВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ИТТРИЯ ПРИ
ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ ИТТРИЯ И АЛЮМО-ИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ**
**ON THE MECHANISMS OF SPUTTERING OF EXCITED YTTRIUM ATOMS
UNDER ION BOMBARDMENT OF YTTRIUM AND YTTRIUM-ALUMINUM
GARNET**

И.А. Афанасьева, В.В. Бобков, В.В. Грицына, И.С. Зеленина, И.И. Оксенюк,
Д.А. Рыжов, Д.И. Шевченко
I.A. Afanas'eva, V.V. Bobkov, V.V. Gritsyna, I.S. Zelenina, I.I. Okseniuk, D.A. Ryzhov,
D.I. Shevchenko

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

The analysis of the emission spectra of excited yttrium atoms sputtered from the surface of the metal yttrium and its compounds by keV energies ions was done. The existence of different mechanisms of formation of yttrium excited atoms was established. Possibility of mechanisms realization essentially depends on the physic-chemical parameters of the irradiated solids and spectroscopic parameters of the excited state of the ejected yttrium atom.

Ионная бомбардировка поверхности твердого тела сопровождается отлетом частиц в возбужденном состоянии с последующим испусканием электромагнитного излучения. Это явление получило название ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ) и широко изучается как для расширения базовых представлений об основных механизмах взаимодействия ионных пучков с твердым телом, так и с целью развития аналитических методов исследования твердых тел. В работах последних лет отмечается, что вероятность формирования возбужденных состояний у выбитых частиц существенным образом зависит от физико-химических параметров твердого тела [1-4] и от типа электронной оболочки возбужденного состояния [5-6] отлетающей частицы.

В продолжение этих исследований в работе определены основные параметры ИФЭ (спектральный состав, квантовый выход и пространственное распределение излучения выбитых возбужденных атомов иттрия), возникающей при бомбардировке ионами Ag^+ поверхности иттрия и алюмо-иттриевых гранатов (АИГ). Из анализа экспериментальных результатов сделаны выводы о механизмах формирования возбужденных состояний атома иттрия и влиянии на вероятность их формирования как физико-химических параметров твердого тела (электронная структура, тип кристаллической решетки), так и типа электронной оболочки возбужденного состояния отлетающего атома иттрия.

Исследования проводились на экспериментальной установке, которая позволяет получать выделенный по массам пучок ионов Ag^+ с энергией 20 кэВ и плотностью тока $15 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Излучение возбужденных частиц регистрировалось и анализировалось с помощью фотоэлектрической системы, работающей в режиме счета отдельных импульсов. Ось входного отверстия монохроматора располагалась таким образом, что регистрировалось излучение только отлетающих от поверхности частиц. Спектры излучения исследовались в области длин волн 250.0+800.0 нм.

В спектре излучения частиц, выбитых из АИГ, наблюдались линии, испущенные возбужденными атомами алюминия, атомами и ионами иттрия. Нужно отметить существенное отличие этих спектров в сравнении с ранее исследованными спектрами излучения возбужденных частиц, выбитых из железо-иттриевых гранатов (ЖИГ) [3]. В спектрах ЖИГ наблюдаются интенсивные линии спектра железа и отсутствуют линии спектров атомов (Y I) и ионов (Y II) иттрия. В спектре частиц, выбитых из металлического иттрия, присутствуют линии спектров Y I и Y II, но распределение интенсивности в этих спектрах разное для случая АИГ и Y. Для линий спектра Y I, испущенных атомами иттрия, возбужденных в низколежащие возбужденные состояния z^2G^0 и z^4F^0 , с энергиями возбуждения $E_{\text{возб}} < 2.0$ эВ, наблюдается значительное в 2 – 3 раза увеличение значения квантового выхода для АИГ в сравнении с Y. Для линий спектра Y I, обусловленных переходами из высоколежащих состояний атома иттрия, практически не наблюдается отличий в значении квантового выхода для случая АИГ и Y. Для большинства линий спектра Y II, испущенных возбужденными ионами иттрия, наблюдается увеличение значений квантового выхода для АИГ в сравнении с металлическим иттрием. Кроме того, в спектрах АИГ и Y присутствуют ряд кантов оранжевой системы полос молекулы YO, переход ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$, основное состояние [7].

Интересно сравнение результатов наших исследований с данными работы [5], где исследовался спектр излучения возбужденных атомов иттрия, выбитых пучком ионов Xe^+ (энергия 40 кэВ, плотность тока $500 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$) с поверхности металлического иттрия. На рис.1 представлены графики зависимости отношения значения квантового выхода γ , определенного в нашей работе, к величине $(I \cdot \lambda)$, взятой из [5], от энергии возбужденного состояния соответствующего перехода. И интенсивность спектральной линии I является энергетической величиной и связана со значением γ соотношением $I = \gamma(hc/\lambda)$. Из приведенных рисунков видно, что для низковозбужденных состояний

наблюдается резкое возрастание отношения $\gamma_v/(I\lambda)$ как для металлического иттрия, так и для АИГ.

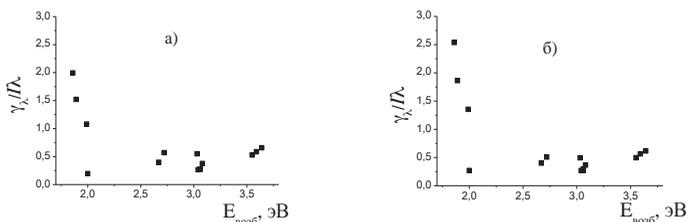


Рис.1. Зависимость отношения $\gamma_v/(I\lambda)$ от энергии возбуждения верхнего уровня перехода.
а) металлический иттрий; б) АИГ

Для оценки скорости выбитых возбужденных атомов иттрия было исследовано пространственное распределение излучения для ряда сильных линий спектра Y I согласно методике описанной в [8]. Оказалось, что для большинства линий, обусловленных переходами из высоковозбужденных состояний ($E_{\text{возб}} > 2$ эВ), зависимость $\ln I = f(l)$ может быть аппроксимирована двумя отрезками прямой с различными наклонами, то есть проявляется двухскоростной состав отлетающих возбужденных атомов иттрия. Расчет показывает, что группа «медленных» частиц имеет кинетическую энергию $E_{\text{кин}}$ порядка 100 – 300 эВ, «быстрым» частицам присуща энергия $E_{\text{кин}} > 4$ кэВ. На рис.2а приведен типичный вид зависимости $\ln I = f(l)$ для линии λ 412.8 нм Y I для двух мишеней (АИГ и Y). Существенно иной вид зависимости $\ln I = f(l)$ наблюдается для линии λ 668.7 нм Y I, обусловленной переходом из низковозбужденного z^4F^0 состояния ($E_{\text{возб}} = 1.86$ эВ) (рис.2б). Значение кинетической энергии атомов иттрия в низковозбужденных состояниях z^2G^0 и z^4F^0 порядка долей эВ как для АИГ, так и для иттрия.

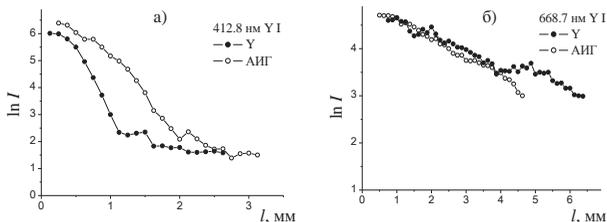


Рис.2. Пространственное распределение излучения для линий спектра Y I для АИГ и Y:
а) 412.8 нм; б) 668.7 нм

Обобщая вышеизложенное, можно представить действие следующих механизмов формирования возбужденных состояний атомов иттрия при ионной бомбардировке Y и АИГ. Известно [9], что при бомбардировке твердых тел ионами с энергией 5 – 30 кэВ протекают упругие процессы, приводящие к отлету от поверхности частиц мишени или пучка. Это кратные столкновения налетающего иона с одной или несколькими частицами мишени и развитие в пределах твердого тела каскада линейных столкновений. Наличие двух скоростных групп выбитых возбужденных атомов иттрия свидетельствует о проявлении указанных выше механизмов их выбивания. Возбуждение такие частицы получают за счет электронного обмена между твердым телом (Y, АИГ) и отлетающим атомом Y. Отсутствие излучения возбужденных частиц иттрия, выбитых из железо-иттриевых (ЖИГ) гранатов и наличие богатого спектра излучения частиц иттрия, выбитых из АИГ можно объяснить различием в плотности электронных состояний для ЖИГ и АИГ [4].

Излучение очень медленных атомов иттрия ($E_{кин} \leq 1$ эВ) в низковозбужденных состояниях z^2G^0 и z^4F^0 можно объяснить развалом возбужденной молекулы YO. Наличие молекулярных полос в спектрах излучения частиц, выбитых пучком ионов Ar^+ с поверхности Y и АИГ в нашей работе, свидетельствует о наличии на поверхности окислов. В экспериментальных условиях авторов работы [5] поверхность Y свободна от окислов. Существенный вклад излучения атомов иттрия в состояниях z^2G^0 и z^4F^0 , объясняет вид зависимости $\gamma_{\lambda}(I,\lambda) = f(E_{возб})$, приведенной на рис.1 и 2, и свидетельствует о проявлении механизма образования возбужденных атомов иттрия за счет развала возбужденной молекулы YO в неустойчивом электронном состоянии, кривая потенциальной энергии которого не имеет минимума. Это подтверждается и малым значением кинетической энергии атомов иттрия в состояниях z^2G^0 и z^4F^0 .

1. V.V.Gritsyna, A.G.Koval', S.P.Gokov, D.I.Shevchenko, Optika i Spectroscopia 96 (2004) 444.
2. V.T.Gritsyna, V.V.Bobkov, S.P.Gokov, V.V.Gritsyna, D.I.Shevchenko, Vacuum 82 (2008) 888.
3. I.A.Afanas'eva, V.V.Bobkov, V.V.Gritsyna, V.T.Gritsyna, D.A.Ryzhov, D.I.Shevchenko, Vacuum. 86 (2012) 1624.
4. N.A.Azarenkov, A I.A.fanas'eva, V.V. Bobkov, V.V.Gritsyna, V.T.Gritsyna, A.A.Peretyatko, D.A.Ryzhov, D.I.Shevchenko, Vacuum. 105 (2014) 91.
5. S.N.Morozov, E.K.Vasil'eva, Optics and Spectroscopy 89 (2000) 826.
6. W.Berthold, A.Wucher, Phys. Rev. B56 (1997) 4251.
7. Р.Пирс, А.Гейдон, Отождествление молекулярных спектров, Москва: Иностр. Лит., 949.
8. В.В.Грицына, А.Г.Коваль, В.Т.Копе, С.П.Гоков, Опт. и спектроскопия, 78 (1995) 212.
9. R.Behrish and K.Wittmaack, Sputtered by Particle Bombardment, Berlin: Springer, 1981.

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ КВАЗИДВУМЕРНЫХ
СЛОЕВ ГРАФИТА
CRYSTALLINE STATE FEATURES OF QUASI TWO-DIMENSIONAL GRAPHITE
LAYERS**

П.А. Борисовский¹, Е.Н. Моос¹, А.И. Руденко², Ж.П. Русакова²
Р.А. Borisovsky¹, E.N. Moos¹, A.I. Rudenko², Ja.P. Rusakova²

¹ *Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина*

² *Рязанский государственный радиотехнический университет*

The pentagonal lateral faces as soon as the hexagonal shape faces after microsplit are observed. These intermediate states should be attributed to a new class of similar full-erene mesoscopic structures (6 and 5 symmetry order face alternation).

Графен - один из популярных объектов для диагностики методом вторичной масс - спектрометрии [1]. Однако исследование структуры изолированных монослоев графита обнаруживает ранее неизвестные полиморфные модификации, что и предопределило направленность данной работы по выявлению структурных особенностей данного объекта. Представленное здесь исследование позволило уточнить некоторые его характеристики, что расширяет возможности новых интерпретаций механизма вторичной эмиссии и процессов распыления такого рода углеродных структур.

Углерод обладает различными полиморфными модификациями: алмаз с кубической кристаллической решеткой, графит с гексагональной решеткой, которые изучены сравнительно давно. Впервые детальное описание кристаллического состояния электронных свойств углеродных пленок, названных графеном, представлено в работах [1-4]. Эти результаты привлекли внимание исследователей, а сами объекты стали предметом изучения многих научных центров. Интенсивные исследования подобных систем обусловлены не только их огромной научной, но и практической значимостью.

Существование различных типов связей в решетке графита ведет к особому сочетанию его свойств [2]. На первом этапе данной работы задача состояла в поиске наиболее простого и апробированного эффективного метода получения изолированных однослойных (двумерных) пленок графита для исследования в условиях лабораторных экспериментов.

Задача настоящей работы состояла в поиске простой методики изучения их поверхности, которая представляла собой сочетание методов оптической микроскопии, дифракции медленных электронов и Оже-спектрального анализа. Образцы получались методом микрорасщепления (впервые этот способ апробирован в работах Новоселова–Гейма [2, 3] при получении графена - монослойной системы графита) из высокоориентированного пиролитического графита (исходным служил его крупный блок). Наблюдение структуры поверхности в оптическом микроскопе проводили непосредственно на ленте, без перенесения на какие-либо подложки (свободные пленки). После отслоения от крупного блока графита на ленте остаются отдельные кристаллические образования, которые имеют четкие верхние грани гексагональной формы и характерный блеск (рис. 1, 2). При этом был получен неожиданный результат: перестроение фокусного расстояния микроскопа обнаружило на боковых гранях для объемных кристалликов грани пятиугольной формы (подобная структура характерна для углеродных структур типа фуллерена).

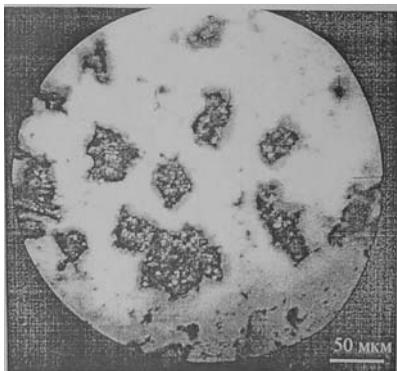


Рис. 1. Кристаллики графита, оставшиеся на поверхности клейкой ленты, имеют различную прозрачность.

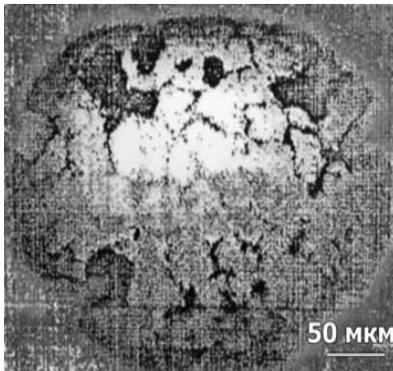


Рис. 2. На ленте наблюдаются отдельные кристаллические образования, имеющие четкие грани.

Иногда в обследуемых образцах наблюдались объекты монослойной толщины - почти прозрачный кристаллик, который сильно отличается от более объемных кристаллов.

Структура поверхности таких же образцов изучалась методом дифракции медленных электронов с помощью четырехрешеточного энергетического анализатора тормо-

зующего типа. Размеры исследуемой поверхности - одна из основных характеристик метода - определяет локальность упорядоченных участков исследуемой поверхности.

Первичные электроны с энергией $E_0 = 5 \div 500$ эВ с длиной волны де-Бройля, проникают на глубину $h = 0.5 \div 1$ нм (т.е. 1-2 атомных слоя). Диаметр пучка составлял ~ 1 мм при токе $\sim 10^{-6}$ А. Эксперименты проводили в металлической вакуумной камере при рабочем давлении $p_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ Па, которое обеспечивалось ионным и сорбционным насосами с охлаждением жидким азотом. Исследуемые образцы крепились к прогреваемому молибденовому блоку с помощью танталового прижимного кольца.



Рис. 3. Дифракционная картина от разупорядоченных кристалликов сразу после расслоения.

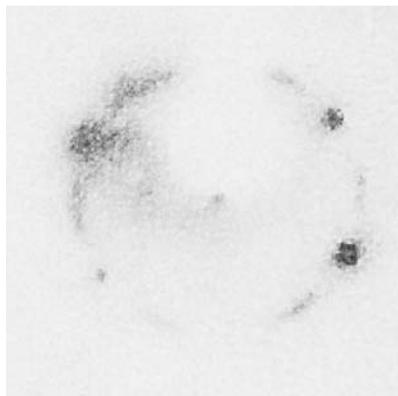


Рис. 4. Дифракционная картина, свидетельствующая о структурно упорядоченных кристалликах.

На дифракционной картине наблюдались дифракционные рефлексы, свидетельствующие о структурно упорядоченных пленках, с размерами соизмеримыми с зоной когерентности и не превышают 0,1-1 мкм (рис. 4).

Состояние атомов углерода на поверхности изучалось методом электронной Оже-спектроскопии: камера оснащена анализатором типа цилиндрического зеркала (разрешение не хуже 0,5%) с коаксиальной электронной встроенной пушкой для возбуждения Оже-электронов при ускоряющем напряжении первичных электронов $U_{\text{уск}} = 2$ кВ и токе эмиссии $I_0 = 4$ мкА.

Форма наблюдаемых линий Оже-переходов свидетельствует о свободном состоянии атомов углерода на поверхности (рис. 5). На рис. 6 приведены эталонные спектры Оже-электронов для различных состояний атомов углерода.

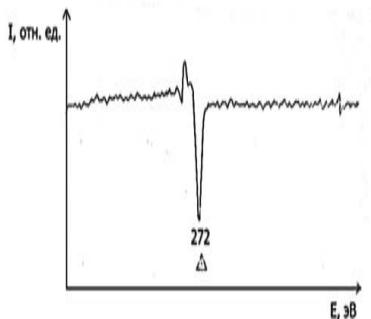


Рис. 5. Оже-спектр поверхности графита после микромеханического расслоения.

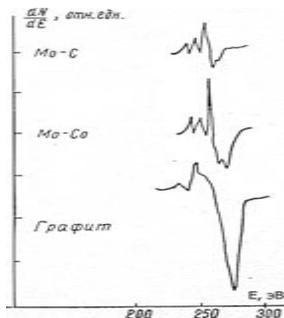


Рис. 6. Спектры Оже-электронов для различных состояний атомов углерода на поверхности: С на Мо-подложке (верхняя кривая); С О на Мо-подложке (средняя кривая); графит (нижняя кривая)

На боковых гранях объемных кристаллитов после отслоения от крупного блока графита наблюдаются боковые грани пятиугольной формы, в то время как верхние их грани представлены шестиугольной формой. Это определяет ранее неизвестные полиморфные модификации, которые являются промежуточными между состоянием графена и микрофрагментным графитом. Эти промежуточные состояния следует отнести к новому классу мезоскопических фуллереноподобных структур (чередование граней симметрии 6 и 5 порядков).

В работе показана критичность технологии микрорасслоения высокоориентированного пирографита, которая не позволяет рассчитывать в настоящее время на перспективу его освоения в промышленном масштабе. Скорее всего, данный нанотехнологический метод окажется пригодным для исследований нанообъектов на основе атомов углерода.

Представленные результаты исследования являются, по мнению авторов, предваряющей более тщательное сопоставление альтернативных методов формирования квазидвумерных графитовых слоев с надеждой более корректного изучения их свойств и перспективой прикладных возможностей.

[1] Jaehyun han, Yunwon Son, Jun-Young Lee, et al. In Abstr. Book of SIMS -19 Inter. Conf. 2013 Korea.

[2] А.Н. Гейм, УФН, 181 (2011) 1284.

[3] К.С. Новоселов, УФН, 181 (2011) 1299.

[4] П.Б.Сорокин, Л.А. Чернозатонский, УФН, 183 (2011) 113.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА
ЗАРЯДОВОЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМА, ОТЛЕТАЮЩЕГО
ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДОГО ТЕЛА**
**SIMULATION OF THE EXTERNAL ELECTRIC FIELD ON THE CHARGE AND
ENERGY STATE OF AN ATOM, LEAVING THE SURFACE OF A SOLID**

А.Ф. Владимиров
A.F. Vladimirov

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Рязанский государственный агротехнологический
университет имени П.А. Костычева», ул. Костычева, 1, Рязань 390044, Россия
e-mail: vlaf@inbox.ru*

A simulation is made for the charge and energy state of an atom, leaving the surface of the metal, taking into account the effect of a constant external electric field E . Probabilities of electron states of the atom are subject to a modified system of Kolmogorov's equations. A model of the surface potential in the Schrödinger's equation is a rectangular wall with cash potential of the electric field. The potential of the atom is the delta-function.

В данной работе моделируются зарядовые и энергетические состояния атома, отлетающего от поверхности металла, с учётом влияния постоянного внешнего электрического поля E . При этом вероятности электронных состояний атома подчинены модифицированной системе уравнений Колмогорова с аргументом x – расстоянием от поверхности до атома. Используется простейшая адекватная модель потенциала поверхности в одноэлектронном уравнении Шрёдингера – прямоугольная стенка с наложенным потенциалом электрического поля, и для потенциала атома – дельта-функция Дирака.

Продолжим развитие идеи применения теории марковских процессов для моделирования состояний отлетающего от поверхности атома [1]. Внесём изменения в характеристику состояний атома. Основное состояние атома обозначим символом S_0 , а возбуждённые состояния – символами S_1, S_2, \dots, S_n . Ионное состояние обозначим символом S_{-1} . Возможные возбуждённые состояния иона можно обозначить символами $S_{-2}, S_{-3}, \dots, S_{-l}$ (в данной работе их не учитываем). Вероятности этих состояний с течением времени t подчинены системе уравнений Колмогорова:

$$\begin{cases} \frac{dP_i(t)}{dt} = \left(- \sum_{\substack{k=1 \\ (k, i)}}^n \lambda_{ik}(t) \right) P_i(t) + \sum_{\substack{k=1 \\ (k, i)}}^n \lambda_{ki}(t) P_k(t), & i = -1, 0, 1, \dots, n; \\ P_{-1}(t) + P_0(t) + \dots + P_n(t) = 1, \end{cases} \quad (1)$$

где $\lambda_{ik}(t)$ – интенсивность вероятности перехода атома из состояния S_i в состояние S_k .

Учтём, что $\frac{d}{dt} = \frac{d}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = v(x) \cdot \frac{d}{dx}$, где $v(x)$ – скорость атома на расстоянии x от поверхности. Считаем время t принципиально выраженным через расстояние x . Представим $\lambda_{ik}(t(x)) = c_{ik} \tilde{\lambda}_{ik}(x)$, где c_{ik} – скорость электрона в процессе, $\tilde{\lambda}_{ik}(x)$ – интенсивность вероятности участия электрона в процессе для расстояния x . Из (1) получаем модифицированную систему уравнений Колмогорова, дополненную уравнением движения атома массой m_a во внешнем электрическом поле $E(x)$ (далее поле E считаем постоянным):

$$\begin{cases} v(x) \frac{dP_i(x)}{dx} = \left(- \sum_{\substack{k=-1 \\ (k \neq i)}}^n c_{ik} \tilde{\lambda}_{ik}(x) \right) P_i(x) + \sum_{\substack{k=-1 \\ (k \neq i)}}^n c_{ki} \tilde{\lambda}_{ki}(x) P_k(x), & i = -1, 0, 1, \dots, n; \\ P_{-1}(x) + P_0(x) + \dots + P_n(x) = 1, \\ v(x) \cdot \frac{dv(x)}{dx} = \frac{eE}{m_a} \cdot P_{-1}(x), \end{cases} \quad (2)$$

где e – элементарный заряд атома в ионном состоянии.

Электрон движется в поле совокупного потенциала (Рис.1). Во-первых, это поле поверхностного прямоугольного потенциала стенки $V_{surf.}(\xi) = \chi \cdot \theta(\xi)$, где $\theta(\xi)$ – функция единичного скачка. Во-вторых, это потенциал внешнего поля $V_{внеш.}(\xi) = eE\xi \cdot \theta(\xi)$. В-третьих, это поле потенциала атома $V_{at.}(\xi) = -\alpha \cdot \delta(\xi - x)$, моделируемого посредством дельта-функции Дирака, где $\alpha = I \cdot a$, I – потенциал ионизации атома, a характеризует размер атома.

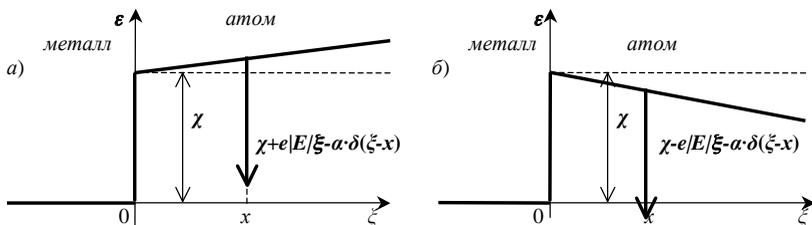


Рис.1. Совокупный потенциал, сложенный из потенциальной стенки металла, потенциала внешнего электрического поля и потенциала атома: а) внешнее электрическое поле $E > 0$, б) внешнее электрическое поле $E < 0$.

Имеем уравнение Шрёдингера для волновой функции ψ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + \chi \cdot \theta(\xi) + eE\xi \cdot \theta(\xi) - \alpha \cdot \delta(\xi - x)\right) \psi(\xi) = \varepsilon \psi(\xi), \quad (3)$$

где m – масса электрона, \hbar – постоянная Планка.

Решения этого уравнения при условии $0 < \varepsilon < \chi$ сшиваются для значений аргумента $\xi = 0$ при условии непрерывности волновой функции и её производной, $\xi = x$ при условии непрерывности волновой функции и известного скачка её производной, $\xi \rightarrow +\infty$ при условии стремления волновой функции к 0. Величины

$\tilde{\lambda}(x) = |\psi'(x)|^2 / \int_x^{+\infty} |\psi(\xi)|^2 d\xi$ – интенсивности вероятности электронных процессов при

значении аргумента $\xi = x$ (на атоме) и при фиксированных значениях энергии ε – находим с помощью волновой функции. При этом опорным является решение уравнения (3) для значений $\xi > 0$ без участия потенциала атома. Детали получения этого решения черпаем из [2, с.156-157]: $\psi(\xi) = C_1 Ai(\xi) + C_2 Bi(\xi)$, где $Ai(\xi)$ и $Bi(\xi)$ – функции Эйри первого и второго рода, $\xi = \pm \eta \zeta + \kappa^2 / \eta^2$, знак перед коэффициентом η соответствует знаку E , $\kappa^2 = 2m(\chi - \varepsilon) / \hbar^2$, $\eta^3 = 2me|E| / \hbar^2$, C_1, C_2 – произвольные постоянные. Если $\zeta > 0$, то функции Эйри выражаются через модифицированные функции Бесселя $Ai(\xi) = 3^{-1} \sqrt{\zeta} (I_{-1/3}(z) - I_{1/3}(z))$, $Bi(\xi) = \sqrt{3^{-1} \zeta} (I_{-1/3}(z) + I_{1/3}(z))$, где $z = (2/3)\zeta^{3/2}$, и имеют асимптотику $Ai(\xi) \approx (2\sqrt{\pi})^{-1} \zeta^{-1/4} \exp(-z)$, $Bi(\xi) \approx (\sqrt{\pi})^{-1} \zeta^{-1/4} \exp(z)$ при условии $\xi \rightarrow +\infty$. Поэтому в общем решении $C_2 = 0$ при условиях, что $\xi \geq x$ и внешнее электрическое поле $E > 0$ (Рис.1а).

Если $\zeta < 0$, то функции Эйри выражаются через функции Бесселя $Ai(\xi) = 3^{-1} \sqrt{|\zeta|} (J_{-1/3}(z) + J_{1/3}(z))$, $Bi(\xi) = \sqrt{3^{-1} |\zeta|} (J_{-1/3}(z) - J_{1/3}(z))$, где $z = (2/3)|\zeta|^{3/2}$, и имеют асимптотику $Ai(\xi) \approx (\sqrt{\pi})^{-1} |\zeta|^{-1/4} \sin(z + \pi/4)$, $Bi(\xi) \approx (\sqrt{\pi})^{-1} |\zeta|^{-1/4} \cos(z + \pi/4)$ при условии $\xi \rightarrow +\infty$. Это реализуется, если внешнее электрическое поле $E < 0$ (Рис.1б).

Оценено влияние повышения и понижения уровней атома во внешнем электрическом поле на вероятность ионизации атома и нейтрализации иона, на вероятность возбуждения и девозбуждения атома.

1. А.Ф. Владимиров //Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2013. Том 1. С.426-429.
2. В.Ф. Зайцев, А.Д. Полянин, Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, М.: Физматлит, 2001. 576 с.

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА ВИМС
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА КВАРЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

**ANALYTICAL FEATURES OF THE METHOD SIMS
IN THE STUDY OF THE COMPOSITION OF QUARTZ CONCENTRATES**

С.С. Волков¹, Т.И. Китаева²
S.S.Volkov, T.I.Kitaeva

¹*Рязанское высшее воздушно-десантное училище (военный институт)
имени генерала армии В.Ф. Маргелова, г. Рязань, Россия, volkovstst@mail.ru*
²*Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань, Россия*

The paper shows the possibility of studying the ion yield components of dielectric samples (objects), commensurate with the ion beam and forth in ultrapure materials.

Целью данной работы являлось исследование особенностей ионного выхода с поверхности диэлектрических материалов и использование их для получения информации о распыляемой поверхности. Известно, что зарядка диэлектрических материалов под действием ионного пучка приводит к искажениям положений пиков в спектре масс, величин пиков в пределах порядков, к зашумлению спектра и к полной его потере. Наряду с этим имеется широкая необходимость в анализах диэлектрических материалов. Нами объектом исследований был выбран кварцевый концентрат, после разных технологических обработок. Технологическая цель заключалась в определении полезности кварцевого песка геологической линзы, расположенной на территории Рязанской области, в качестве сырья для промышленного производства электронного кремния. Исследованы два типа образцов. Образец N 1 - кварцевый концентрат после окончательной очистки, в одном из режимов, содержащий светлые (примерно 90%) и темные частицы. Образец N 2 - кварцевый концентрат на одной из стадий очистки, содержащий светлые, темные и рыжие частицы. Частицы разного цвета анализировались отдельно.

Анализ проводился методом вторично-ионной масс-спектрометрии на модернизированном квадрупольном масс-спектральном микроанализаторе "Шиповник" УАЭ.ОП.Э- 0.0001 - 008, разработанном в Научно-исследовательском технологическом институте г.Рязани [1]. В его состав входили дуоплазмотронная ионная пушка с масс-сепаратором т типа фильтра Вина, квадрупольный масс-анализатор вторичных ионов, автоматизированная система управления и обработки информации, радиоэлектронная и вакуумная аппаратура.

В качестве ионного микрозонда использовали пучок положительных ионов молекулярного кислорода (изотоп с массой 16) с энергией 10 кэВ и током на образце

200-250 нА. Диаметр ионного зонда был около 30 мкм плотность ионного тока при развертке пучка в растр с площадью $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ не менее 200 мкА/см^2 . Разрешающая способность квадрупольного масс-анализатора была не хуже 1M на уровне 0.1 I , где I - максимальная интенсивность анализируемого масс-пика. Вакуум в аналитической камере (источнике вторичных ионов) был не хуже 10^{-8} Па .

Методом вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС). Метод ВИМС основан на зондировании исследуемого материала ионным пучком (в вакууме) и регистрации вторичных ионов, выбиваемых с исследуемого материала. В получаемом масс-спектре содержится информация о всех имеющихся в материале атомных микропримесях с концентрациями до $10^{-4} - 10^{-6} \%$. Небольшая (20-50 атомных слоев) глубина анализа позволяет получать информацию непосредственно о поверхности. Диаметр зондирующего пучка $1 - 50 \text{ мкм}$ дает возможность анализировать малые объекты и микрочастицы примерно такого же размера. Высокая чувствительность аппаратуры и метода позволяет определять в таких малых объектах малые количества микропримесей с концентрациями до $10^{-4} - 10^{-6} \%$. Возможно также определение микропримесей "в объеме" частицы или части объемного образца после т равления ионным пучком, развернутом в растр. Режим послойного анализа позволяет судить о распределении той или иной примеси по глубине образца. Возможен послойный анализ одновременно по шести каналам т.е. по шести разным примесям. Исследование образцов проводилось в разных режимах работы установки, а именно в режимах получения изображения в поглощенных электронах; регистрации масс-спектра; режиме послойного анализа. После разделения по цвету частицы концентрата были помещены ("прокатаны") в особо чистую (суммарное количество примесей $10^{-5} \%$ ат.) индиевую фольгу. Такое приготовление образцов позволяло создать условия для стекания наведенного электрического заряда, возникающего при распылении поверхности образцов ионным пучком. Затем образец помещался в вакуумную камеру для исследования методом ВИМС.

Первый режим работы масс-спектрометра, а именно получение изображения в поглощенных электронах, был использован для поиска места анализа, так как ввиду частичной зарядки анализируемых частиц требовалась тщательная настройка. После выбора места анализа проводилась регистрация масс-спектра следующим образом. Сначала поверхность исследуемых образцов очищали ионным пучком в растре $100 \times 100 \text{ мкм}$ в течение 2 минут. Далее в "точке" 40 мкм в режиме накопления и усреднения информации за три полных цикла развертки регистрировался масс-спектр

положительных вторичных ионов в диапазоне массовых чисел 1-100 а.е.м. Масс-спектр записывали в режиме регистрации в диапазоне $1-10^6$ имп/с, количество отсчетов на 1 а.е.м. - 10, время интегрирования на один отсчет - 0.2с. Средняя статистическая ошибка при регистрации масс-пиков составляла в диапазонах: свыше 10 тыс. имп/с - менее 3%, 1-10 тыс. имп/с - 5-7%, 100-1000 имп/с - 10-15%, ниже 100имп/с - 20-30%. Для каждого образца проводили 3-4 подобных измерения.

Масс-спектры в совершенно одинаковых условиях регистрировались для трех точек образца. Затем проводилась расшифровка масс-спектров с помощью специальной программы расшифровки.

Расшифровка необходима для образцов сложного состава из-за интерференции (наложения) масс-пиков, так как в спектре масс кроме простых ионов присутствуют кластеры типа Me^{n+} , а также типа $M^{n+}O^{m-}$ (из-за наличия первичных ионов кислорода). Например, ион железа Fe^{+} , имеющий массу 56 а.е.м. интерферирует с кластерным атомным ионом Si_2^{+} с той же массой, а также ионом CaO^{+} (квадрупольным фильтром масс эти три иона не могут быть разделены). Наложения в масс-спектре очень важная проблема, которая может быть решена обработкой пиков масс-спектра с использованием ЭВМ, позволяющей разделить вклад различных ионов в интенсивность экспериментального пика. Алгоритм расшифровки масс-спектров вторичных ионов строится на предположении о том, что соотношение пиков масс-спектра соответствует природной распространенности изотопов элементов. Это предположение несправедливо лишь в редких случаях, например, при искусственном накоплении радиоактивных изотопов. Для расшифровки полученных масс-спектров нами была использована программа расшифровки, основанная на решении системы линейных уравнений по методу наименьших квадратов с неотрицательным решением. Главное отличие данного подхода от остальных - это активное участие в расшифровке исследователя, который сам задает и корректирует набор возможных ионов, добиваясь улучшения качества расшифровки. Экспериментальный масс-спектр подвергали стандартным процедурам сглаживания и после преобразования в числовой массив загружали в память ЭВМ.

Послойный анализ позволяет проследить за изменением концентрации с глубиной по шести примесям одновременно. Для анализа были выбраны наиболее характерные примеси. Для качественного проведения послойного анализа, а именно уменьшения влияния перемешивания слоев образца ионным пучком, ионный пучок при послойном анализе разворачивают в растр, но полезный сигнал отбирают только с

центральной части растра, электрически закрывая систему регистрации при прохождении пучком периферийной части растра. Условием послойного анализа с хорошим разрешением по глубине или с минимальным перемешиванием слоев является соотношение центральной и периферийной площадей 1/5 - 1/10, если речь идет о плоской поверхности образца. В данном случае послойный анализ проводился в растре 300x300 мкм, ток образца был 150 нА, электронная диафрагма составляла 10 %.

Количественный анализ методом ВИМС является очень серьезной проблемой вследствие значительной сложности явления вторично-ионной эмиссии, ее зависимости от различных факторов. Попытки реализации безэталонного количественного анализа сдерживаются от отсутствием теоретических моделей вторично-ионной эмиссии, полностью доведенных до практического использования. Единственно приемлемым способом количественного анализа сложных многокомпонентных систем является метод использования стандартных образцов или метод внутреннего стандарта. Если рассматривать частицы концентрата в виде кварца (основа или матрица) и примесей, то для определения концентрации примесей в кварцевом концентрате возможно использование программы вычисления концентрации примесей в кремнии, разработанной нами ранее с использованием ионно-имплантированных стандартных образцов. Расчет концентрации примесей в образцах проводился также с использованием ЭВМ по ранее разработанной в нашей лаборатории методике, заключающейся в использовании внутреннего стандарта, использовании стандартных образцов и соответствующей программы расчета концентрации.

В результате анализа примесей металлов с атомным весом, а точнее с массовым числом > 100 а.е.м. не было обнаружено. Масс-спектры прозрачных светлых частиц образца N1 представляют собой достаточно чистую двуокись кремния. В темных частицах обнаружены дополнительно Ti, Fe, Mn, а концентрация Al, Ca, Mg, Na, K гораздо выше, чем в светлых. Послойный анализ обоих образцов показал преимущественно поверхностный характер загрязнений в светлых песчинках, которые в результате снятия поверхностного слоя химическими методами могут быть значительно очищены от примесей и рассматриваться как сырье для получения чистого кремния.

I. Volkov S.S., Kratenko V.I., Protopopov O.D., Tolstogousov A.B. Quadrupole Ion Microprobe. // Proc. Int. Conf. SIMS - VIII (Amsterdam), 1991. P. 145-149.

**О ВЛИЯНИИ МАССЫ ИЗОТОПА ИСПАРЯЕМОГО ИОНА НА ПРОЦЕСС
ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ИОНОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
ЭМИТТЕРА**

**ABOUT THE EFFECT OF ISOTOPE MASS OF EVAPORATED ION ON A FIELD
EVAPORATION OF IONS AT HIGH TEMPERATURES OF AN EMITTER**

О.Л. Голубев, Н.М. Блашенков

O.L. Golubev, N.M. Blashenkov

Лаборатория физики элементарных структур на поверхности,

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

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

O.Golubev@mail.ioffe.ru

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]. Используется подобное явление обычно как метод получения идеальной атомарно-гладкой поверхности эмиттера в полевой ионной микроскопии, а также и как метод элементного анализа состава поверхности полевого эмиттера в атомных зондах [2]. Было проведено множество экспериментов по полемому испарению различных металлов, сплавов и различных сложных соединений, было показано, что при разных полях возможно появление ионов разной зарядности и состава, атомарных, молекулярных, комплексных. Однако никто и никогда не наблюдал какой-либо зависимости процесса полевого испарения от массы испаряемого изотопа, и это естественно, поскольку как хорошо известно электростатическое поле дисперсией по массе не обладает [3]. Таким образом, определенным выводом из всех предыдущих работ было утверждение, что действительно процесс полевого испарения никак не связан с величиной массы испаряемого изотопа иона. Однако все проведенные ранее эксперименты относились к полемому испарению только при криогенных температурах $T \leq 77$ К при которых используются очень сильные испаряющие поля $F = 40 - 60$ V/nm, когда внешнее электрическое поле снимает потенциальный барьер для испарения ионов практически

до нуля, при этом самые тугоплавкие металлы могут испаряться с огромными скоростями даже при гелиевых температурах и в процессе испарения наблюдаются только ионы наиболее высоких зарядов.

Однако если использовать полевое испарение при достаточно высоких температурах T эмиттера, то ситуация становится принципиально иной. Нами был выполнен ряд работ по изучению полевого испарения ряда металлов, сплавов и соединений при высоких $T \geq 1000$ К [4-6]. Основными особенностями полевого испарения при высоких T было резкое понижение заряда испаряемого иона с ростом T вследствие значительного снижения величин испаряющих полей, а также появление заметной величины энергии активации процесса испарения вместо нулевых практически значений в случае испарения при криогенных T . Интересным явлением, которое наблюдалось при испарении при высоких T было наблюдение того факта, что в ряде случаев изотопный состав ионного тока не соответствовал стандартному изотопному отношению для природного вольфрама. Для изучения подобного явления были проведены определенные эксперименты. Эксперименты проводились с эмиттерами из W, который имеет удобный набор изотопов различной массы на установке статического полевого магнитного масс-спектрометра, который обладал умеренным разрешением по массам ($m / \Delta m$) = 200, однако такое разрешение позволяло уверенно разрешать четыре изотопа вольфрама - ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W и ^{186}W (имеется еще один изотоп ^{180}W , но его содержание мало, около 0,6%). Вакуум в приборе был не слишком высоким $p \sim 10^{-8}$ тор, однако это не имело принципиального значения в случае проведения экспериментов при высоких температурах эмиттера $T \geq 2000$ К.

В случае полевого испарения при комнатной T на спектрах наблюдались в основном только ионы W^{+3} , рост T эмиттера приводил к заметному появлению ионов W^{+2} , при $T \geq 2000$ К основной сигнал дают уже ионы W^{+2} , совсем исчезают ионы W^{+3} и появляются однозарядные ионы W^{+} , которых примерно на порядок меньше, чем двухзарядных. Превалирование двухзарядных ионов понятно, поскольку экспериментально определенная нами энергия активации испарения для двухзарядных ионов составляет в этих условиях $Q_2 = 1,98 \pm 0,19$ eV, а для однозарядных эта величина меньше $Q_1 = 2,7 \pm 0,27$ eV [5] при этом величины испаряющих полей лежат в интервале $F = 20 - 30$ V/nm. Для того, чтобы провести корректно изотопный анализ ионного тока полевого испарения для одно и двухзарядных ионов, необходимо набрать достаточно большую статистику, чтобы исключить влияние случайного отклонения атомарного

состава эмиттера от стандартного изотопного отношения. Масс-спектры ионного тока полевого испарения для всех изотопов двухзарядных ионов W^{+2} при температурах $T = 2000 - 2600$ К и при испаряющих полях $F \sim 25 - 40$ V/nm, всегда демонстрировали, что наблюдаемое распределение изотопов по массам в общем ионном токе очень хорошо соответствует стандартному изотопному отношению для природного вольфрама. Однако для случая однозарядных ионов картина наблюдается принципиально другая, хотя и однозарядные и двухзарядные ионы наблюдаются в общем ионном токе с одного и того же эмиттера и при одних и тех же условиях, только система сбора детектора ионов настраивается на разные массы, поскольку регистрирует отношение массы иона к его заряду. Масс-спектры полевого испарения для однозарядных ионов всегда показывали, что для ионов самого тяжелого изотопа $^{186}W^+$ величина наблюдаемого сигнала была примерно на порядок меньше той, которая соответствует стандартному изотопному отношению. Такое поведение – понижение сигнала на порядок или во многие разы для тяжелого изотопа иона $^{186}W^+$ наблюдается для многих эмиттеров и для всех изученных T эмиттера в диапазоне $2000 \leq T \leq 2600$ К. Результат этот является с нашей точки зрения, статистически достоверным, поскольку даже при каждой определенной T эмиттера ионный ток наблюдался при скорости испарения порядка 30 - 40 импульсов в секунду в течение нескольких десятков минут и при этом каждый импульс содержал несколько сотен ионов.

Каким же образом можно объяснить подобный «изотопный эффект полевого испарения», который наблюдается только для однозарядных ионов и не наблюдается для двухзарядных одного и того же изотопа ^{186}W . На наш взгляд, причина может состоять в следующем. При таких высоких T и относительно пониженных F ионы W испаряются, как уже отмечалось, через заметный барьер Q_n [5], который отнюдь не равен практически нулю, как в случае криогенного испарения при очень сильных полях. Атомы эмиттера покидают поверхность в виде одно и двухзарядных ионов, при этом судьба этих ионов может быть разной. Двухзарядные ионы быстро покидают зону испарения - зону сильного поля в узкой области непосредственно вблизи эмиттера толщиной $\sim 0,1$ nm и попадают на коллектор, тогда как ионы однозарядные могут также попасть непосредственно на коллектор, а могут и ионизоваться до двухзарядных ионов, находясь в зоне ионизации вблизи поверхности острия-эмиттера. Так как приложенное U , а также F и T для испарения всех изотопов одинаковы, то одинаковы и энергии, с которыми ионы испаряются. Однако скорости движения ионов разных масс при этом естественно разные и самые тяжелые ионы движутся с самыми малыми

скоростями. Вследствие этого, тяжелые ионы большее время находятся в зоне ионизации, а следовательно, имеют большую вероятность еще раз ионизоваться и превратиться в двухзарядные ионы, поэтому для самого тяжелого изотопа ^{186}W и наблюдается уменьшение на порядок количества однозарядных ионов. Соответствующего увеличения количества двухзарядных ионов при этом практически не наблюдается, поскольку самих однозарядных ионов образуется примерно на порядок меньше, чем двухзарядных. Таким образом, для однозарядных ионов в случае полевого испарения при высоких температурах можно наблюдать «изотопный эффект полевого испарения» - зависимость величины ионного тока полевого испарения от массы изотопа иона, хотя сама по себе масса испаряемого в виде иона атома на процесс испарения видимо не влияет.

Однако в заключении необходимо отметить, что ситуация не выглядит столь однозначной, поскольку масс-спектры полевого испарения при этом уверенно показывают и еще одно отличие изотопного состава наблюдаемого тока однозарядных ионов от стандартного изотопного отношения – ионов средней массы $^{183}\text{W}^+$ наблюдается наоборот примерно в полтора-два раза больше, чем это соответствует стандартному изотопному отношению. Авторы пока не могут объяснить подобное экспериментально наблюдаемое явление и поэтому приходится сделать и еще один вывод, что полной физической ясности по поводу причин влияния массы изотопа на процесс полевого испарения ионов пока нет и дальнейшие исследования необходимы.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14-08-00317-а в части модернизации системы сбора и обработки данных полевого магнитного масс-спектрометра.

Литература

1. Мюллер Э.В., Цонг Т. // Автоионная микроскопия. Москва. Металлургия. 1972..
2. Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. // Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация, полевое испарение. Москва. Наука. 1980.
3. А.Б.Толстогузов, Масс-спектрометрия. 6 4 (2009) 280.
4. О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев, Письма в ЖТФ. 32 20 (2006). 46.
5. О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев Г.Я, ЖТФ. 77 10 (2007) 11.
6. О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, М.В. Логинов, ЖТФ. 82 3 (2012) 111.

Atom Probe Tomography by atomistic simulations

S. Parviainen¹, F. Djurabekova¹, S. P. Fitzgerald², A. Ruzibaev¹ and K. Nordlund¹

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

²*Department of Materials, University of Oxford, UK*

1 Introduction

Atom probe tomography (APT) is one of the modern atomic structure analysis technique which allows to obtain the unique information not accessible by any other experimental methods. APT is based on the controlled evaporation of atoms ionized by a high electric field from the studied specimen held at cryogenic temperature. The evaporated ions are accelerated by the applied electric field towards a detector, where their impact time and position are recorded. To ensure high detector efficiency, it is preferred that only a single ion at a time is evaporated in a controlled manner. This is achieved by pulsing either the applied voltage [1] or the sample temperature by means of laser irradiation [2]. In spite of many obvious advantages the technique has known limitations, e.g. multiple simultaneous evaporations and evaporation of dimers and other complex structures still occur [3]. APT aims to reconstruct the studied samples with atomic resolution. Although many advances were reached in increasing detector efficiency and accuracy, the algorithms for lattice rectification and compensation for undetected atoms [6], and improved crystallographic structure analysis [7], there are still several obstacles in the way of achieving atomic resolution reconstruction. We analyze these limitations by applying the hybrid electrodynamic-molecular dynamic code, recently developed in our group [8]. Moreover, to deal with cryogenic temperatures with introduce additional Monte Carlo step, to select the atoms for evaporating event.

2 Methods

The HELMOD code [8] is developed on the base of the classical Molecular Dynamics (MD) code PARCAS [9]. In HELMOD the electric field effects are included via interactions with charged surface atoms in addition to the standard interatomic forces of classical MD. The partial charge is induced on surface atoms by an external electric field as a result of interaction of conduction electron density with the local field. The local field around a surface atom is known from the concurrent solution of the Laplace's equation with the mixed boundary conditions (Dirichlet at the conducting surface and Neumann in the vacuum). Thus the charge on a surface atom can change dynamically depending on the position of the atom with respect to other atoms. The Lorenz force acting on the charged surface atoms by the field as well as the screened Coulomb forces acting between the atoms are used to modify the classical MD algorithm. Currently we do not account for interaction of detached ionized atoms with the external field as these events are rare and do not change the external field in any significant manner.

Since regular temperatures of APT experiments are cryogenic, it is not feasible to simulate the

evaporation process directly with HELMOD. Moreover, in the present form HELMOD does not consider the ionization process itself. To cope with these limitations we include a concurrent Kinetic Monte Carlo step, which is used to select an atom to evaporate at random. After evaporation event took place, surface is relax according to the regular MD algorithm. In this way, the temperature effects are taken into account only via the KMC steps, since the probability P_i of an atom i to be removed by evaporation is proportional to the Boltzmann factor:

$$P_i \propto \nu \exp(-Q_i/k_B T) \quad (1)$$

Here ν is the attempt frequency, Q_i is the evaporation activation energy for the i 'th atom, k_B is the Boltzmann constant and T is the sample temperature. This scheme follows the principle of the KMC approach of selecting events stochastically according to their known rates [10–12]. The attempt frequency $\nu = 1$ for simplicity as we do not aim to provide an actual time scale of the studied process.

The evaporation activation energy is then given by [13]

$$Q_i = \left[\delta_i^{1/2} + \frac{1}{2}(1 - \delta_i) \ln \left((1 - \delta_i^{1/2})(1 + \delta_i^{1/2})^{-1} \right) \right] K_i. \quad (2)$$

where

$$\delta_i = 1 - F/F_{ev,i}. \quad (3)$$

In the probability calculation, the atom is currently always assumed to be ionized into its most likely state: single ionization for Cu and double ionization for Fe [14]. The work functions are constant: $\phi_{Cu} = 4.5\text{eV}$ and $\phi_{Fe} = 5.0\text{eV}$ for FCC Fe [15, 16]. Once an atom has been selected for evaporation, it is removed from the MD system, and its trajectory in the electric field is independently calculated using the velocity Verlet integration scheme [17]. The interaction between an ion and the charged surface atoms is not included in this calculation.

For the reconstruction we employ the model suggested by Bas et al., which is based on point projection to calculate the original position of atoms [18].

3 Results

We have studied three cases with a flat homogeneous surface, the surface with a pit and a Fe inclusion. The latter followed the FCC structure of copper since it was relatively small. Fig. 1 shows the simulated impact positions on a detector for cases a)-c). It is seen that for case a) with just a smooth surface, the pattern is fairly regular and reflects the underlying crystal structure, although discrepancies are clearly visible. The detector images for both cases with a pit (case b) and with a Fe inclusion (case c) look similar, as only few atoms are detected in the center where the pit or inclusion is located. The electric field inside the pit is weaker than at the top surface, and, thus, few atoms are evaporated from inside the pit. In the case of the

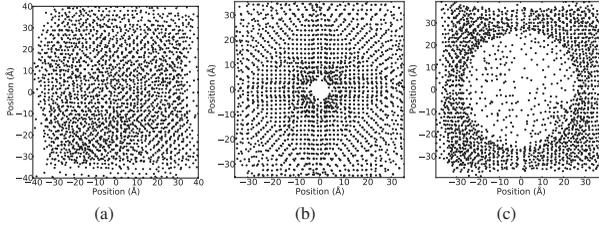


Figure 1: Simulated detector hits in the case of a) flat Cu surface b) flat Cu surface with a pit and c) flat Cu surface with an Fe inclusion. The total number of evaporation events in all three cases is 2400, corresponding to 3 atomic monolayers in the simulation cell.

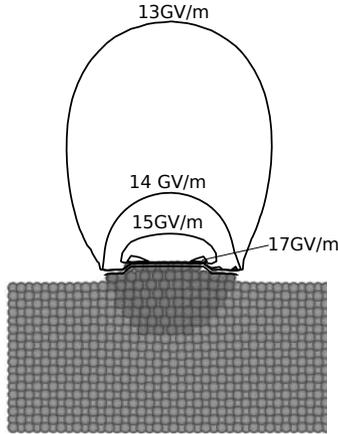


Figure 2: (Color online) An Fe protrusion is formed when the Cu surrounding an Fe inclusion is evaporated before the Fe. The electric field is then distorted and enhanced around the protrusion.

inclusion, Fe has a higher evaporation field than the surrounding Cu matrix ($F_{ev,Cu} \approx 30GV/m$ for Cu and $F_{ev,Fe} \approx 33GV/m$ for Fe), and, thus, the Cu is preferentially evaporated around the inclusion, leaving a Fe protrusion behind (fig. 2). This protrusion distorts the electric field in such a way that trajectories of the atoms evaporating from the protrusion point away from the center, resulting in a similar detection pattern as in the case of a pit. It can, thus, be difficult to distinguish these two cases from each other based on detector data, even though the underlying structures are very different. The relaxation process along with the local enhancement of the field at the protrusion, promote the Fe atoms to be displaced upward, increasing the size of the protrusion and enlarging further the enhancement of the electric field around it.

4 Conclusions

We present a new method to simulate APT processes, based on concurrent electrodynamic-molecular dynamic simulations with the addition of a KMC step to handle evaporation of ions at cryogenic temperatures. The method combines the accuracy of molecular dynamics with the computational efficiency of a Monte Carlo algorithm, and thus enables simulating the processes occurring in APT. We show that the presence of inclusions can lead to inaccuracy in the reconstruction algorithms due to the different response to electric field of different species.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the discussions with C. Müller and Dr. Stephan Gerstl of ETH Zürich, and Prof E. Marquis of the University of Michigan. This research was funded by the European Commission under the FP7 Research Infrastructures project EuCARD (grant no. 227579) and The Academy of Finland. Computing resources were provided by the Finnish IT Center for Science (CSC).

References

1. T. F. Kelly, P. P. Camus, D. J. Larson, L. M. Holzman, and S. S. Bajikar, *Ultramicroscopy* **62**, 29 (1996).
2. G. L. Kellogg and T. T. Tsong, *J. Appl. Phys.* **51**, 1184 (1980).
3. B. Gault *et al.*, *Scr. Mater.* **63**, 784 (2010).
4. F. Tang, B. Gault, S. P. Ringer, and J. M. Cairney, *Ultramicroscopy* **110**, 836 (2010).
5. J. Peralta, S. R. Broderick, and K. Rajan, *Ultramicroscopy* **132**, 143 (2013).
6. Moody Michael *et al.*, *Nat Commun* **5**, (2014), supplementary information available for this article at http://www.nature.com/ncomms/2014/141119/ncomms6501/supinfo/ncomms6501_S1.html.
7. L. Yao *et al.*, *Ultramicroscopy* **111**, 458 (2011).
8. F. Djurabekova, S. Parviainen, A. Pohjonen, and K. Nordlund, *Phys. Rev. E* **83**, 026704+ (2011).
9. K. Nordlund *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 7556 (1998).
10. W. M. Young and E. W. Elcock, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 735 (1966).
11. A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, *J. Comput. Phys.* **17**, 10 (1975).
12. K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **95**, 1090 (1991).
13. R. G. Forbes, *Appl. Surf. Sci.* **87-88**, 1 (1995).
14. T. T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution* (Cambridge University Press, ADDRESS, 2005).
15. P. O. Gartland, S. Berge, and B. J. Slagsvold, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 738 (1972).
16. C. L. Fu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **35**, 925 (1987).
17. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
18. P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, and D. Blavette, *Appl. Surf. Sci.* **87-88**, 298 (1995).

**ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИСТИННО-ВТОРИЧНЫХ
ЭЛЕКТРОНОВ ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ
ENERGY DISPERSION DEPENDENCES OF TRUE SECONDARY ELECTRONS
AFTER IMPLANTATION**

И.А. Зельцер, Е.Н. Моос, О.В. Савушкин
I.A. Zeltser, E.N. Moos, O.V. Savushkin

*РГУ им. С.А. Есенина, Свобода 46, 390000 Рязань, Россия;
E-mail: e_moos@mail.ru*

A possibility of the secondary electron energy spectra interpretation excited by monochromatic X-ray probe with their registration by the spherical mirror analyzer with perfect angular focus type on single-crystal samples is examined. The extremum energy displacement as soon as the height and view of energy distribution for the different kinds Si samples after implantation, annealing, and amorphization process are found. The possibilities of attracting models Friedel oscillations are considered.

Надежная интерпретация энергетических спектров эмиссии вторичных электронов требует выполнения ряда требований по монокинетичности возбуждающего зонда и разрешающей способности энергоанализатора аналитического сигнала электронов эмитированных с поверхности образца [1]. Кардинальным решением, по мнению авторов представляемой здесь работы, в первой части сделанного замечания является применение в качестве зонда рентгеновского излучения, прошедшего многократную последовательную монохроматизацию, например, посредством брегговского отражения на монокристаллах. Второе замечание устраняется применением анализатора типа сферического зеркала с идеальной угловой фокусировкой, ось которого совмещена с нормалью к поверхности исследуемого объекта (см. рис.1), а фокус совмещен с областью рентгеновского дифракционного отражения. В этом случае проще гарантировать наименьшие искажения формы и сдвиги в энергетическом спектре электронов, а, следовательно интерпретировать эмиссионные явления [2] .

Методика эксперимента состояла в измерении энергетического спектра электронов различного вида образцов кремния, выделении на регистрируемом спектре харак-

терной энергетической группы электронов (отмеченных на рисунках как 1, 2, 3), одна из которых соответствовала энергии наблюдаемого экстремума. При этом одновременно измерялась угловая зависимость выхода выделенных групп электронов и рентгеновского отражения в условиях дифракции рентгеновских лучей. Случайные погрешности, связанные со статистикой счета рентгеновских фотонов и возбуждаемых ими электронов, несущих основную информацию о структуре кристалла, оптимизировались. Кривые дифракционного (111) отражения и кривые выхода электронов, энергетический спектр электронов измерялись (рис.1) в двухкристальной схеме (1, -1) с асимметричным отражением (111) от кремниевых кристаллов - монохроматора (фактор асимметрии $V = 0.03$). Источник - $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ излучение, энергия - 8046 эВ, ширина выделенной характеристической линии - 2,5 эВ. Время набора импульсов в точке при регистрации энергетических спектров - 5с.

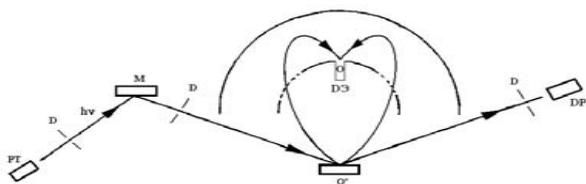


Рис.1. Рентгенооптическая схема. Анализатор типа сферического зеркала с идеальной угловой фокусировкой: FT - рентгеновская трубка, D - щелевое устройство, M - монохроматор, DЭ - детектор электронов, DP - детектор рентгеновского излучения.

Образцы представляли собой монокристаллы совершенного кристалла Si (рис.2), с аморфной пленкой SiO_2 на поверхности (рис.3), легированного, а также образцов после имплантационного легирования ионами В и отожженных при температурах 300°C (рис.4) и 600°C (рис.5).

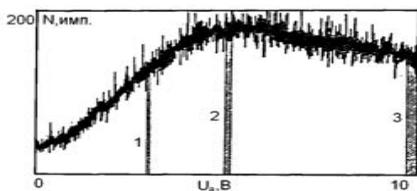


Рис.2. Энергетический спектр электронов совершенного кристалла Si; напряжение на анализаторе: 1 - $U_a = 3$ В, 2 - $U_a = 5$ В, 3 - $U_a = 10$ В.

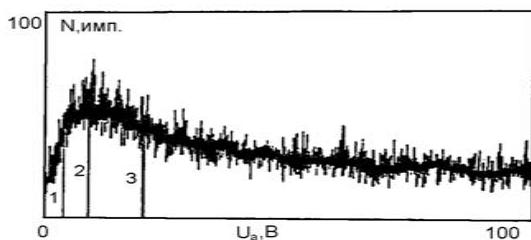


Рис.3 Энергетический спектр электронов от кристалла Si с аморфной пленкой SiO₂ толщиной 180 нм; напряжение на анализаторе: 1 – U_a = 3,5 В, 2 – U_a = 8,6 В, 3 – U_a = 20 В.

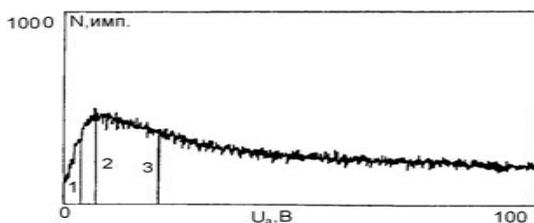


Рис.4 Энергетический спектр электронов от кристалла Si, легированного ионами В, энергией 100 кэВ, дозой 100 мкКл/см² и отожженного при 300°C в течение 20 минут; напряжение на анализаторе: 1 – U_a = 3,5 В, 2 – U_a = 7В, 3 – U_a = 20 В.

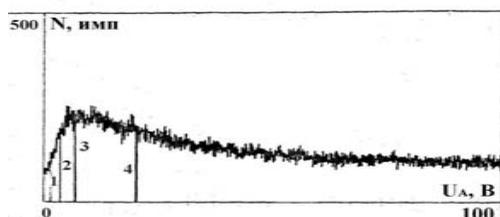


Рис.5 Энергетический спектр электронов от кристалла Si, легированного ионами В, энергией 100 кэВ, дозой 100 мкКл/см² и отожженного при 600°C в течение 20 минут; напряжение на анализаторе: 1 – U_a = 1,5 В, 2 – U_a = 3,5 В, 3 – U_a = 7 В, 4 – U_a = 20В.

Энергетические спектры, представленные на рис.2-5 обнаруживают различную интенсивность потока вторичных электронов (различающуюся на порядок величины) и местоположение экстремумов их на энергетической шкале. Например, группа экстремум в энергораспределении электронов совершенного кристалла (группа 2) регистрируется на 5 эВ, легированного бором после отжига 7 эВ, у кристалла Si с аморфной пленкой SiO₂ толщиной 180 нм максимум интенсивности приходится на 8,6 эВ.

В докладе предпринята попытка связать наблюдаемые закономерности с осцилляциями Фриделя [3], предполагающей стратификацию электронной плотности вблизи границы поверхности твердого тела. В рассмотрении были включены серия моделей различной скорости изменения потенциальной функции в рамках модели «Желе» [4]: от варианта резкого края его изменения до плавного – соответствующего условию непрерывности волновой функции и ее производной (краевых условий гладкости уравнения Шредингера). При таком рассмотрении применялся пакет «Вольфрам Математика» (ВМ), в котором формировался массив волновых функций и их плотностей для энергий от 0 до 1 (рис. 6). При этом производилось выравнивание волновых функций по амплитуде вдали от точки поворота и полагалось, что функции нормированные. С помощью ВМ производилось суммирование плотностей для 100 электронов (рис. 6).

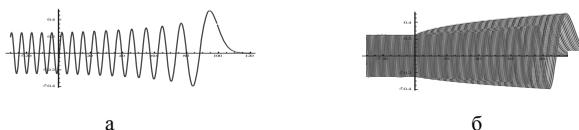


Рис.6. Электронная плотность после сшивания с учетом условия гладкости волновой функции и ее производной (а) и суммирование по ста электронам (б).

Анализ рассчитанной электронной плотности указывает на наличие значительных осцилляций с коэффициентом $M = 47\%$ (процентное отношение самого большого осцилляционного выброса к средней электронной плотности в толще металла) для резкого изменения эффективного потенциала на границе. При повышении степени гладкости роль осцилляций существенно нивелируется.

- [1] И.А. Зельцер, Е.Н. Моос, Изв. РАН. сер.физ. (2008) 926.
- [2] С.В. Гаврилов, Е.Н. Моос, Радиотехника и электроника. 55 (2010) 1.
- [3] J. Friedel, Ann. Phys. 1 (1976) 217.
- [4] Р.Е. Васьков, Е.Н. Моос, ФТТ. 37 (1985) 647.

**ПРИМЕНЕНИЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОГО
РАЗРЯДА ДЛЯ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ В ПЫЛЕВЫЕ ЧАСТИЦЫ**
**THE USE OF AUTO-OSCILLATING BEAM-PLASMA DISCHARGE FOR ION
IMPLANTAING IN THE DUST PARTICLES**

О.А. Коваль, И.В. Визгалов.

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия,
helgakoval@gmail.com;*

The use of high voltage auto-oscillatory pulse, generated in the collector circuit of the beam-plasma system PR-2, to control the surface potential of the dust particles, and hence the energy of ion implantation is discussed in this paper. A distinctive feature of the proposed method is the use only of a relatively low voltage and DC power sources. The evolution of the plasma-surface charge exchange instability in the collector chain is accompanied by pulsed injection of high energy electrons. Due to their spatial and temporal compression it is possible to charge dust particles very rapidly. So, we try to transform the collector plate high-voltage pulses into the potential pulses of macro particles.

Изучение свойств пылевой плазмы представляет большой научный и практический интерес [1]. В обычных газовых разрядах пылевые частицы приобретают не очень высокий плавающий потенциал, определяемый плотностью и компонентным составом заряженных частиц, их энергетическими распределениями, температурой и проводящими и эмиссионными свойствами поверхности, её геометрией. Потенциал порядка 10В для пылевых частиц микронного размера соответствует заряду около $10^4 e$. Так в эксперименте [2] наблюдался заряд до 10^6 электронов на частице с радиусом 120μм. Получению значительно более высоких зарядов и потенциалов пылевых частиц уделяется повышенное внимание, поскольку это открывает перспективы проведения иммерсионной ионной имплантации в пылевые частицы для получения дисперсных композитных материалов с новыми уникальными свойствами.

В большинстве работ сверхвысокую зарядку макрочастиц пытаются осуществить за счет применения дополнительной высоковольтной электронной пушки с ускоряющим напряжением в десятки кВ. В работах [3,4] при энергии первичного электронного пучка $W_b=25$ кэВ, $I_b=1$ мА диаметр электронного пучка в области инжекции частиц пыли составлял $2r_b=0.3$ см. В экспериментах использованы частицы Al_2O_3 с типичным диаметром от 100 до 200 мкм. Заряд определялся по траекториям движения частиц. По оценкам приобретенный заряд пылевой частицы около 100 мкм в

диаметре после поглощения электронов пучка соответствует заряду 2×10^5 зарядов электрона на микрон, что превосходит результаты предыдущих экспериментов. Но потенциал поверхности частицы остается почти на два порядка меньше максимально возможного при заданной энергии пучка.

Проблемы получения высокого потенциала пылевой частицы связаны с быстрым разлётом частиц из области взаимодействия с пучком, с разрядкой за счет роста ионного тока и вторичной электронной эмиссии с холодной поверхности и термоэмиссионного тока при повышении температуры макрочастиц. Подробнее механизмы зарядки, ограничение максимального заряда пылевой частицы и условия прочности рассматриваются в работах [5,6,7]. В частности, из них следует вывод о необходимости увеличения плотности быстрых электронов по отношению к плотности плазмы для увеличения потенциала поверхности. Переход к импульсным электронным пучкам мог бы быть эффективным способом быстрого и программируемого увеличения мгновенного заряда пылевых частиц.

В докладе обсуждается возможность дополнительной импульсной высоковольтной зарядки пылевых частиц, вводимых в сильнонеравновесную плазму стационарного пучково-плазменного разряда (ППР) с помощью холодноэмиссионного коллектора-антикатада, работающего в режиме генерации электромагнитных автоколебаний. В работах [8-9] показано, что при развитии вторично-эмиссионной неустойчивости в цепи коллекторной пластины ППР могут развиваться очень высоковольтные и короткие импульсы, на один-два порядка превышающие, постоянное напряжение на пушке и коллекторе. При этом отрицательно смещенная коллекторная пластина становится импульсным эмиттером вторичных электронов, ускоряемых в дебаевском слое объемного заряда навстречу первичному пучку, обеспечивая дополнительную зарядку макрочастиц. Возможности дополнительной зарядки пылевых частиц анализировались для экспериментальной пучково-плазменной установки ПР-2. Ее схема представлена на рис. 1. Она представляет собой открытую адиабатическую ловушку [8] с пробочным отношением 1.55.

Ранее в экспериментах на установке ПР-2 было показано, что при определенных условиях коллекторная цепь становится генератором релаксационных высоковольтных импульсов. Форма и амплитуда импульсов сильно зависит от параметров разряда, постоянного смещения и величины индуктивности цепи. На рис.2 показана форма импульса, полученного при постоянном смещении на коллекторе всего 100 В. Изменяя параметры ППР и коллекторной цепи, можно получить значительно более быстрые

фронты вплоть до наносекундного диапазона. При этом уменьшается амплитуда импульсов, но увеличивается частота следования.

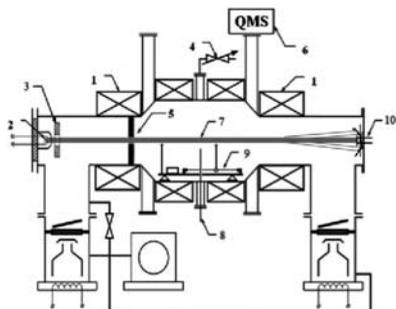


Рис. 1. Принципиальная схема установки ПР-2: 1- магнитные катушки, 2-катод, 3-анод, 4-система газонапуска, 5-диафрагма, 6-квадрупольный масс-спектрометр, 7-плазменный шнур, 8-одиночный зонд Ленгмюра, 9-система автоматического позиционирования, 10-коллектор-антикатод.

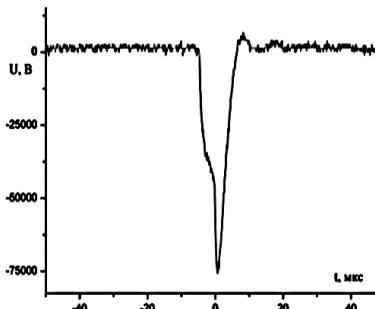


Рис. 2. Пример высоковольтного импульса, формируемого в автоколебательном режиме на установке ПР-2

Поскольку плотность эмиссионного тока с коллекторной пластины ограничена, увеличение плотности быстрых электронов в области инжекции пылевых частиц может быть достигнуто за счет магнитной компрессии эмитируемых потоков. При этом эффективная магнитная компрессия предполагает инжекцию быстрых электронов вдоль магнитного поля. Так как ускорение вторично-эмиссионных электронов происходит в очень тонком двойном слое, следует применять вогнутую форму эмиссионной поверхности, нормальную к магнитному полю. Скорость зарядки пылевых частиц может быть значительно увеличена, если дополнительно к магнитной компрессии достигается и временное группирование эмитируемых пластиной электронов. Для группирования благоприятна укручивающаяся форма высоковольтного импульса, обязанная уменьшению емкости дебаевского слоя с ростом напряжения.

Для трансформации потенциала коллектора в потенциал пылевых частиц проанализированы два предельных случая. Первый соответствует режиму, когда в области компрессии объемный заряд быстрых электронов относительно мал и не влияет на локальный потенциал плазмы. Происходит зарядка отдельных пылевых

частиц относительно плазмы, которая остается под потенциалом, близким к потенциалу "земли". Каждая пылевая частица ускоряет ионы из окружающей плазмы. Второй соответствует образованию в области компрессии высоковольтного виртуального катода. В этом случае имплантация происходит за счет ускорения ионов на границе виртуального катода, общей для большого количества пылевых частиц.

Изучался процесс транспортировки пучка через магнитную пробку методами численного моделирования в среде Comsol multiphysics для поиска возможности увеличения плотности быстрого компонента электронного пучка, эмитируемого коллектором, с помощью магнитной и баллистической компрессии [11,12]. В случае плоской коллекторной пластины наблюдалось прохождение в область магнитной пробки только приосевых электронов и отражение периферийных. Разработана программа определения профиля эмиссионной поверхности, ортогональной к магнитным силовым линиям при заданной конфигурации магнитного поля. Моделирование эмиссии электронов с расчетной вогнутой поверхности показало значительное улучшение прохождения краевых электронов. Расчеты показывают, что для обеспечения компрессии исходного пучка порядка 10^3 необходимо уменьшать ларморовский радиус и, соответственно, увеличивать магнитное поле до величины порядка 1Т. Разработан соответствующий коллекторный узел и рассчитана сверхпроводящая магнитная система.

1. Филиппов А. В., Васильев М. Н., Гавриков А. В., Паль А.Ф., Петров Щ.Ф., Старостин А.Н., Фортов В.,Е.//Письма в ЖЭТФ(2007)Т.86.№1.с.16-21
2. B. Walch, M. Horányi, and S. Robertson, Phys. Rev. Lett. 75, 838 (1995).
3. L. M. Vasilyak, M. N. Vasiliev, S. P. Vetchinin, D. N. Polyakov, and V. E. Fortov, Sov. Phys. JETP 96,440 (2003).
4. A. V. Gavrikov, V. E. Fortov, O. F. Petrov, N. A. Vorona, and M. N. Vasiliev, AIP Conf. Proc. 1041, 337 (2008).
5. В.Е. Фортов, А.Г. Храпак, С.Х.Храпак, В.И. Молотков, О.Ф. Петров //УФН(2004)Е.174.№5
6. Морфилл Г.Е., Цытович В.Н., Томас Х.//Физ.плазмы.29.3.2003
7. Thomas H.//Phis.Rev.Lett.73.652.1994
8. Акел М., Визгалов И.В., Курнаев В.А.//Инженерная физика. 2002. No 3 с. 49.
9. Акел М., Визгалов И.В., Курнаев В.А.//Материалы международной конференции "ВИП-2003", Т2, сс. 296-299.
10. Визгалов И.В., Гуторов К.М., Курнаев В.А.//Прикладная физика, 2011.№6 сс.87-91
11. В.Т. Астрелин, И.В. Кандауров, В .М. Свешников// Успехи прикладной физики.2013.т.1,№5 сс580-584
12. В.Г. Абдулманов, Н.С. Диканский// Письма в ЭЧАЯ 2010. Т7. №7(163) С.869-873

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА НА
ОСНОВЕ МАГНИЯ МЕТОДОМ ВИМС**

**THE STUDY OF THE SURFACE OF ALLOY FOR HYDROGEN STORAGE BASED
ON THE MAGNESIUM BY SIMS**

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

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

The results of SIMS study of Mg₂Ni surface are presented. It is shown that the surface of the sample in the ordinary experimental conditions is covered by a layer of complex chemical compounds. Thus, when considering problems of hydrogen accumulation in the bulk it is necessary to consider along with the process of dissociative adsorption the process of penetration through the layer of chemical compounds on the surface and in the subsurface region as a result of serial formation and decay of a number of chemical bonds

Многочисленные экспериментальные исследования сплавов накопителей водорода, способных обратимо поглощать значительные количества водорода, проведенные ранее с целью оптимизации их свойств, в основном связаны с модификацией их компонентного состава. Вместе с тем, ряд аспектов, в частности, роль поверхности материалов изучены в значительно меньшей степени. Поверхность играет определяющую роль при взаимодействии твердого тела с газовой фазой и оказывает влияние на весь комплекс проблем, связанных с кинетическими характеристиками процессов газопоглощения и газовыделения. Важным при изучении сорбционно-десорбционных процессов водорода представляется знание химического состава поверхности (состава внешних монослоев), поскольку поверхность любого металлического материала в зависимости от экспериментальных условий покрыта химическими соединениями, которые в значительной степени определяют параметры взаимодействия с газовой фазой. Чистая же поверхность может быть получена только в результате специальных, часто трудно реализуемых мероприятий. Настоящая работа посвящена именно этой проблеме — исследованию состава химических соединений на поверхности гидридообразующего сплава Mg₂Ni в различных экспериментальных условиях.

Сплавы Mg+Ni, включая многофазные сплавы на основе магния, являются объектом интенсивных исследований, что обусловлено приемлемой водородоемкостью и относительной дешевизной. В отличие от ряда интерметаллических соединений, сплав Mg₂Ni обратимо взаимодействует с водородом при температуре 470 -500К без

диспропорционирования с образованием тернарного гидрида M_2NiH_4 [4-7]. Стандартное изменение энтальпии этой реакции составляет 65 кДж/моль H_2 , равновесное давление превышает 0,1 МПа уже при 540 К [8]. Процесс гидрирования системы $M_2Ni - H_2$ характеризуется заметным гистерезисом, который обуславливает разные температурные зависимости давлений абсорбции и десорбции [9]. Кинетика поглощения и выделение водорода сплавом Mg_2Ni сравнима с низкотемпературными металлгидридными системами, а водородсорбционная емкость достигает 3,7 вес. %, что существенно больше, чем для классических гидридов интерметаллических соединений типа $LaNi_5$ и $TiFe$, хотя и вдвое ниже емкости гидрида магния.

Образцы сплава Mg_2Ni , облучались пучком ионов Ar^+ с энергией 8 кэВ при анализе положительных и 16 кэВ при анализе отрицательных вторичных ионов, плотность тока составляла $1,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствует динамическому режиму ВИМС. Остаточный вакуум в камере мишени $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Па. Перед измерениями образцы отжигались в остаточном вакууме при температуре $\sim 800\text{К}$ с целью частичной очистки поверхности от химических соединений. Состав газовой фазы контролировался с помощью газового масс-спектрометра.

Анализ результатов показывает, что в масс-спектре положительных вторичных ионов, распыленных с поверхности сплава Mg_2Ni , наряду с эмиссиями матричных ионов Mg^+ и Ni^+ , их окислов и гидроокислов, имеется большое количество эмиссий, связанных с интерметаллическими ионами $MgNi^+$, а также их окислами и гидроокислами $MgNi(O_nH_m)^+$. Наличие таких вторичных ионов свидетельствует о том, что атомы кислорода и водорода не просто образуют локальные химические связи с конкретными атомами магния и ли никеля в узлах решетки, но интегрированы в определенную химическую структуру, которая характеризуется химической связью одновременно и с атомами магния и с атомами никеля. В масс-спектре отрицательных вторичных ионов в основном присутствуют эмиссии, связанные с электроотрицательными примесями — углеродом и кислородом. В частности, имеется большое количество эмиссий ионов окислов и гидроокислов.

В работе измерены температурные зависимости интенсивности эмиссий ряда вторичных (положительных и отрицательных) ионов, а также зависимости от парциального давления водорода в камере мишени. На рис. 1, 2 приведены примеры таких зависимостей. Анализ показывает, что увеличение температуры образца, как правило, приводит к некоторому уменьшению интенсивности эмиссий ионов окислов и гидроокислов. Увеличение парциального давления водорода в исследованном

диапазоне не приводит к существенным изменениям интенсивностей эмиссий. Аналогичный характер температурных зависимостей наблюдается и для отрицательных ионов.

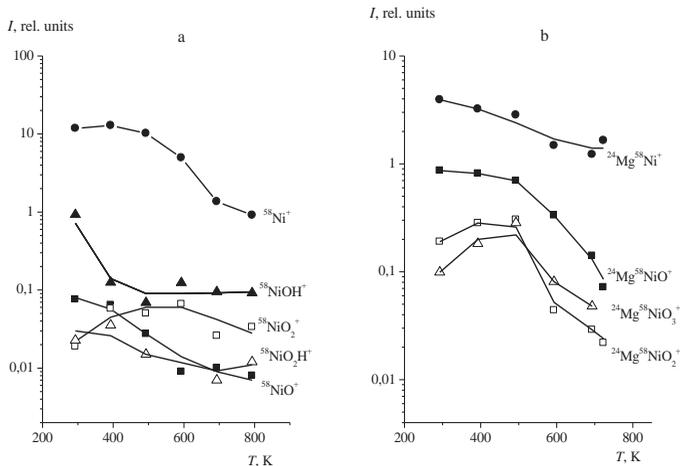


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивностей эмиссий положительных вторичных ионов: а - $^{58}\text{Ni}^+$, $^{58}\text{NiO}^+$, $^{58}\text{NiOH}^+$, $^{58}\text{NiO}_2^+$, $^{58}\text{NiO}_2\text{H}^+$; б - $^{24}\text{Mg}^{58}\text{Ni}^+$, $^{24}\text{Mg}^{58}\text{NiO}^+$, $^{24}\text{Mg}^{58}\text{NiO}_3^+$, $^{24}\text{Mg}^{58}\text{NiO}_2^+$ распыленных с поверхности сплава Mg_2Ni при остаточном давлении водорода

Как принято считать [10], процесс накопления водорода в металлах и интерметаллических соединениях включает несколько стадий: диссоциативную адсорбцию молекул из газовой фазы на поверхности, переход атомов водорода из адсорбированного в абсорбированное состояние (растворение), диффузия в объем материала, образование гидридных фаз. Однако настоящие исследования показывают, что приведенное описание является несколько упрощенным. Анализ измеренных масс-спектров вторичных ионов позволяет утверждать, что даже после отжига в вакууме и после длительной очистки первичным пучком поверхность образцов покрыта слоем гидридов, оксидов, карбидов, гидроокислов и других химических соединений сложного состава. В случае технических образцов, с которыми, как правило, имеют дело практики, ситуация с поверхностью относительно ее чистоты еще более сложная.

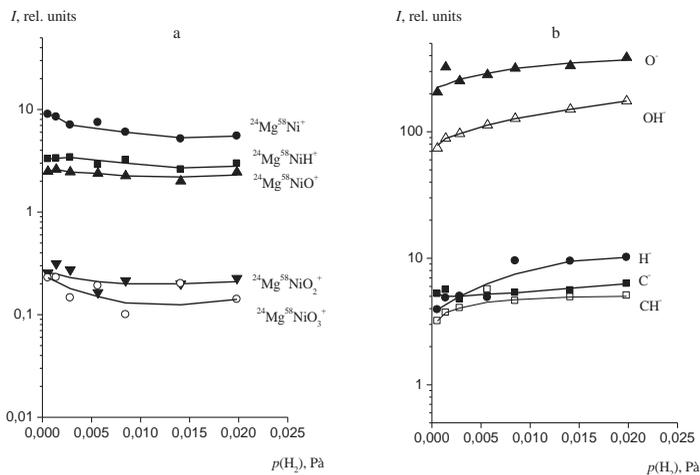


Рис. 2. Зависимости интенсивностей эмиссий положительных вторичных ионов, содержащих магний и никель (а) и отрицательных ионов O^- , H^- , OH^- , C^- , CH^- (б), распыленных с поверхности сплава Mg_2Ni от парциального давления водорода в камере мишени при температуре $T=293K$

Таким образом, есть основания полагать, что молекулы водорода адсорбируются не на чистой поверхности материала с последующим растворением в объеме, а на поверхности покрытой слоем химических соединений. И только после преодоления такого слоя в результате последовательного образования ряда промежуточных химических связей атомы водорода с учетом градиента концентрации достигают собственно решетки и абсорбируются. В результате и имеет место еще одна немаловажная стадия процесса накопления водорода – стадия образования и распада водородсодержащих соединений на поверхности и в приповерхностной области.

1. J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Inorg. Chem. 13 (1974) 218.
2. J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Inorg. Chem. 7 (1968) 2254.
3. С.Н. Клямкин, Рос. хим. ж. L, № 6 (2006) 49.
4. P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy, V. Srinivasan, Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) 169.
5. B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, U. Wolf, J. Alloys and Compounds 282(1999) 84.
6. K. Nomura, E. Akiba, S. Ono, Int. Journal of Hydrogen Energy 6 (1981) 295.
7. G. A Sandrock, J. Alloys and Compounds 293(1999) 877.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭМИССИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ
ИЗ МОНОКРИСТАЛЛА МЕДИ**
**TEMPERATURE DEPENDENCE OF SECONDARY ION EMISSION FROM COPPER
SINGLE CRYSTAL**

К.Ф.Миннебаев, А.А.Хайдаров, В.Е.Юрасова
K.F.Minnebaev, A.A.Khaidarov, V.E.Yurasova

Московский государственный университет, Москва, 119991
Moscow State University, 119991, Moscow, Russia. E-mail: minnebaev@mail.ru

The energy spectra of secondary ions $^{63}\text{Cu}^+$, emitted from the (100) face of Cu single crystal in the close-packed $\langle 110 \rangle$ directions, as well as between them, have been studied and shown to be differ, both in shape and position, depending on the temperature of the target. We have established that, if a sample has not been heated, the most probable energy of the ions (E_{max}) and the width (h) of energy spectra increase with the growth of the polar angle θ of emission. However, for a sample heated to several hundred degrees Celsius the opposite behavior have been obtained, i.e. E_{max} decreases with the growth of θ . We discuss the observed trends which need to be taken into account, both when describing the process theoretically, and when applying it to practical use in mass-spectrometry of secondary ions.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимания уделяется процессу вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) [1-3], который лежит в основе одного из самых чувствительных методов анализа состава поверхности – вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [4]. Для понимания механизмов ВИЭ и совершенствования метода ВИМС необходимо иметь дополнительные экспериментальные данные о закономерностях ионной эмиссии вторичных ионов, и в частности, об энергетических спектрах (ЭС) вторичных ионов. В настоящей работе впервые экспериментально исследована температурная зависимость формы и положения ЭС вторичных ионов, выходящих с грани (100) Cu в различных кристаллографических направлениях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на установке с подвижным 180-градусным энергетическим анализатором, соединенным с квадрупольным масс-спектрометром. Остаточное давление в камере образца составляло 10^9 мбар. Одновременно измерялись угловые и энергетические распределения вторичных ионов при разной температуре T мишени. Облучение грани (001) Cu проводилось ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ при падении по нормали к поверхности ($\alpha = 0^\circ$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Азимутальное распределение вторичных ионов

Распределение ионов $^{63}\text{Cu}^+$ по азимутальному углу ϕ их выхода с грани (100) Cu представлено на рис.1. В преимущественных направлениях распыления $\langle 110 \rangle$ наблюдаются пики ВИЭ. При нагреве высота пиков значительно уменьшается, а их ширина по углу выхода ϕ растет. В то же время, эмиссия частиц между направлениями $\langle 110 \rangle$ меняется мало с нагревом образца (см. далее).

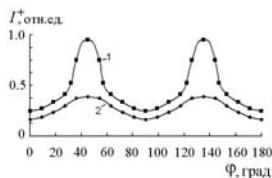


Рис.1. Азимутальное распределение для ионов $^{63}\text{Cu}^+$, выходящих с грани (100) Cu при полярном угле наблюдения $\theta = 45^\circ$: (1) для не нагретой мишени, (2) для мишени при $T = 600^\circ\text{C}$.

2. Особенности ЭС вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ для образцов без нагрева

Энергетический спектр вторичных ионов, эмитируемых с грани (100) Cu для ненагретых мишеней показан на рис.2а, из которого следует, что максимум E_{max} ЭС ионов $^{63}\text{Cu}^+$ смещается в сторону *бóльших* энергий E_1 с увеличением полярного угла эмиссии θ , отсчитываемого от нормали к поверхности.. Такая зависимость наблюдалась ранее для поликристаллов и обсуждалась нами в [5]. ЭС несколько различается в направлениях $\langle 110 \rangle$ и между ними, как показано на рис.2б. В последнем случае спектр становится немного шире, E_{max} сдвигается в сторону *бóльших* E_1 , а общий выход ионов $^{63}\text{Cu}^+$ несколько возрастает. Относительное увеличение выхода вторичных ионов между направлениями $\langle 110 \rangle$ приводит к тому, что *для заряженных частиц разница в эмиссии частиц в направлениях плотной упаковки и между ними оказывается меньше, чем для нейтральных частиц.*

Изменение E_{max} и ширины h на половине высоты ЭС ионов $^{63}\text{Cu}^+$ с углом θ показано на рис.2в. Видно, что E_{max} и h , возрастают с увеличением угла эмиссии.

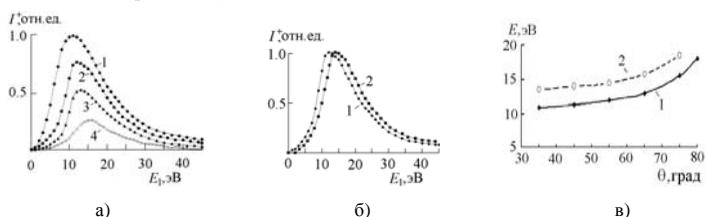


Рис.2. ЭС ионов $^{63}\text{Cu}^+$, эмитируемых с грани (100) Cu при $T = 20^\circ\text{C}$ в направлениях $\langle 110 \rangle$: а) При $\theta = 30^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ и 75° , кривые 1, 2, 3 и 4, соответственно. б) При $\theta = 45^\circ$: (1) – в направлениях $\langle 110 \rangle$, (2) – между ними. в) Угловая зависимость: (1) E_{max} и (2) ширины h ЭС вторичных ионов.

3. ЭС вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ при нагреве монокристалла

Для нагретых образцов при возрастании θ происходит смещение E_{max} в сторону *меньших* E_1 (рис.3а), т.е. наблюдается картина, противоположная тому, что было для образца без нагрева. Энергетические спектры различается в направлениях $\langle 110 \rangle$ и между ними, как видно на рис.3б. Для выхода ионов $^{63}\text{Cu}^+$ между направлениями $\langle 110 \rangle$ происходит меньшее изменение E_{max} и h , чем было для ненагретой мишени. Действительно, при изменении T от 0 до 600°C E_{max} смещается в сторону *меньших* E_1 в направлениях $\langle 110 \rangle$ на 6 эВ, а между направлениями $\langle 110 \rangle$ – всего на 3 эВ. Аналогичная картина получена для температурной зависимости экстремумов азимутального распределения (см. рис.1). Наблюдаемое различие температурной зависимости ЭС в направлениях $\langle 110 \rangle$ и между ними объясняется разницей в механизмах распыления монокристалла Cu в направлениях $\langle 110 \rangle$ (фокуссоны) и между ними (каналирование и поверхностное распыление). Ясно, что повышение T приводит к большому нарушению фокусировки соударений и меньше влияет на процессы каналирования и поверхностного распыления. Из рис. 3в следует, что зависимости $E_{\text{max}}(\theta)$ и $h(\theta)$ имеют обратный ход, по сравнению с тем, что было для образца без нагрева (рис. 2в).

Смещение с углом эмиссии θ максимума ЭС ионов $^{63}\text{Cu}^+$ для нескольких температур монокристалла Cu показано на рис.4. Видно, как при изменении T ход кривых $E_{\text{max}}(\theta)$ постепенно меняется на противоположный – от возрастания с θ , до неизменности по θ , а затем – до падения с θ .

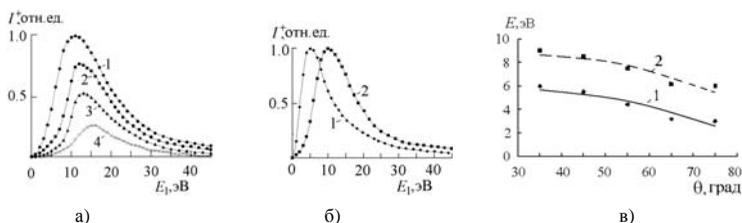


Рис.3. ЭС ионов $^{63}\text{Cu}^+$, эмитируемых с грани (100) меди при $T = 600^\circ\text{C}$ в направлениях $\langle 110 \rangle$: а) при $\theta = 35^\circ, 45^\circ, 55^\circ$, и 65° для кривых 1, 2, 3 и 4, соответственно. б) При $\theta = 45^\circ$: (1) – в направлениях $\langle 110 \rangle$, (2) – между ними. в) Угловая зависимость: (1) E_{\max} и (2) ширина h ЭС вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$.

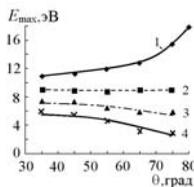


Рис.4. Изменение с температурой монокристалла меди зависимости E_{\max} от θ при $T = 20, 160, 350$ и 600°C для кривых 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Полученные зависимости можно объяснить, привлекая современные теоретические модели ВИЭ [1-3,6], в которых рассматривается формирование конечного зарядового состояния вторичного иона в результате резонансных электронных переходов (электронного тунелирования) между валентным уровнем отлетающего атома $E_a(z)$ и континуумом состояний твердого тела. При этом, вероятность ионизации P^+ расплывшего атома определяется соотношением: $P^+ = \exp\{-2\Delta(z_0)/\gamma V_{\perp}\}$ (1), где V_{\perp} – перпендикулярная к поверхности образца компонента скорости частицы, z_0 – расстояние от поверхности металла до точки, в которой $E_a(z)$ пересекает уровень Ферми E_f , γ – обратная длина затухания электронных волновых функций вне металла ($\gamma \sim 0,5-1,0 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta_0 \sim 1 \text{ эВ}$).

Из (1) следует, что чем меньше скорость вторичной частицы (больше $1/V_{\perp}$), тем меньше P^+ , поскольку такая частица находится дольше у поверхности и больше нейтрализуется, особенно при больших θ . В результате, в заряженном состоянии оказываются более быстрые частицы, что приводит к сдвигу E_{\max} в сторону бльших энергий E_1 и увеличению ширины h ЭС, как и наблюдалось на рис.2а,в. При этом, меньший сдвиг E_{\max} происходит для выхода $^{63}\text{Cu}^+$ между направлениями $\langle 110 \rangle$, чем в направлениях плотной упаковки (рис.2б), поскольку в этом случае больше средняя энергия (и V_{\perp}) частицы и, следовательно, меньше вероятность нейтрализации.

Изменения ВИЭ при повышенной T можно рассчитать, учитывая динамику электронной температуры T_e в области каскада соударений и используя следующее выражение [6,7] для распределением электронов по энергиям: $N_e(E) \sim \exp\{-[(E-E_f)/T_e]+1\}$ (2).

Наблюдаемые в настоящей работе закономерности для нагретой мишени качественно объясняются следующим образом. При повышении температуры образца отток энергии из разогретой электронной системы в фононную (ионную) уменьшается, охлаждение электронной системы становится меньше, процесс перезарядки между возбужденной электронной системой и поверхностью образца идет интенсивнее. Наиболее благоприятные условия для перезарядки имеются

для тех частиц, которые оказываются ближе к поверхности (т.е. выходят под малыми углами θ) и дольше находятся у поверхности (т.е. имеют меньшую скорость). Поэтому при нагреве мишени E_{\max} сдвигается в сторону меньших E_1 при росте θ (рис. 3а), а величина E_{\max} возрастает с уменьшением θ (рис.3в). Для всего спектра температур монокристалла наблюдается следующее изменение $E_{\max}(\theta)$: при $T = 20^\circ\text{C}$ E_{\max} увеличивается с θ , при небольшом нагреве образца ($T = 160^\circ\text{C}$) зависимость E_{\max} от θ отсутствует, а при $T = 600^\circ\text{C}$ E_{\max} уменьшается с ростом θ (рис.4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Обнаружено разное изменение *сдвига* ЭС с энергией E_1 вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$, выходящих с грани (001) Cu и *ширины* h ЭС на половине высоты для холодного и нагретого монокристалла.
- При $T = 20^\circ\text{C}$ наиболее вероятная энергия E_{\max} ЭС ионов $^{63}\text{Cu}^+$ смещается в сторону *бóльших* энергий E_1 с ростом угла эмиссии θ , и зависимости $E_{\max}(\theta)$ и $h(\theta)$ имеют возрастающий характер. При повышенной температуре образца ($T \geq 300^\circ\text{C}$) наблюдается обратная картина: E_{\max} ЭС смещается в сторону *меньших* E_1 с увеличением θ , а зависимости $E_{\max}(\theta)$ и $h(\theta)$ убывают с θ .
- Энергетические спектры изменяются с T мишени по-разному в направлениях $\langle 110 \rangle$ и между ними. Для нагретой мишени при выходе ионов $^{63}\text{Cu}^+$ между направлениями $\langle 110 \rangle$ происходит меньшее изменение E_{\max} и ширины h ЭС, чем при эмиссии в направлениях $\langle 110 \rangle$ и чем было для холодной мишени. Аналогичное явление наблюдается для температурной зависимости экстремумов азимутального распределения. Такая закономерность объясняется бóльшим влиянием нагрева монокристалла на механизм распыления в направлениях $\langle 110 \rangle$ (фокуссоны), чем на механизмы выхода между ними (каналирование и поверхностный механизм).
- Для исследованных температур монокристалла наблюдается следующее изменение $E_{\max}(\theta)$: при $T = 20^\circ\text{C}$ E_{\max} увеличивается с θ , при небольшом нагреве образца ($T = 160^\circ\text{C}$) зависимость E_{\max} от θ отсутствует, а при $T \geq 300^\circ\text{C}$ происходит ее обратный ход, т.е. уменьшение E_{\max} с ростом θ .
- Наблюдаемые зависимости объяснены с помощью объединенной модели ВИЭ при учете динамики электронной температуры в каскаде соударений.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 15-02-07819 А) за поддержку работы, и Ю.В.Мартыненко – за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Sroubek, Phys. Rev., В 25 (1982) 6046.
2. Sputtering by Particle bombardment, Eds.R.Behrisch, K.Wittmaack, Springer, Berlin, Heidelberg, 1991.
3. V.E.Yurasova, V.T.Cherepin, Yu.A.Ryzhov, Journal of Surface Investigation, 5 (2011) 465.
4. A.Benninghoven, B.Hagenhoff, H.W.Werner, Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
5. V.V.Khvostov, I.K.Khrustachev, K.F.Minnebaev, E.Yu.Zykova., I.P.Ivanenko, V.E.Yurasova, JETP, 118 (2014) 365.
6. D.V.Klushin., M.Yu.Gusev, S.A.Lysenko, I.F.Urazgildin, Phys.Rev., 54 (1996) 7062.
7. Ю.Т.Матулович, Дисс. канд.физ.-мат.наук., Физ. фак. МГУ, Москва (2000).

**ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ ЭМИССИЯ МОНОКРИСТАЛЛА GaAs ПРИ
БОМБАРДИРОВКЕ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ Bi_m^+
SECONDARY ION EMISSION OF GaAs SINGLE CRYSTAL UNDER
BOMBARDMENT BY Bi_m^+ CLUSTER PROJECTILES**

С.Н. Морозов, У.Х. Расулев
S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev

*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РВз, 100125 Ташкент,
Узбекистан, e-mail: morozov@ai.e.uz, rasulev@ai.e.uz*

The spectra of secondary ion emission in sputtering of GaAs single crystal by Bi_m^+ ($m=1-5$) cluster ions within the energy range $E_0 = 3 - 12$ keV have been studied. The preferential yield of the cluster ions Ga_n^+ with the number of the constituent atoms n more than 20 has been observed. This yield has increased significantly non-additively with the raise in the number of atoms in cluster projectile. A quasi-thermal component in the energy distribution of secondary Ga^+ and Ga_2^+ ions indicates that a thermal spike mode appears under bombardment by cluster ions.

При бомбардировке поверхности твердого тела кластерными ионами наблюдается ряд характерных особенностей распыления и вторичной ионной эмиссии, такие как существенный неаддитивный рост выхода вторичных частиц особенно молекулярных и образование режима поверхностных тепловых пиков. Использование кластерных ионов в качестве первичных для SIMS вызывает интерес в связи с перспективами улучшения характеристик данного метода для анализа полупроводников и органических материалов по схеме “cluster-SIMS ” и “cluster-SIMS-molecule”[1-3]. Большой прогресс, достигнутый в практическом применении кластерных ионов в SIMS, слабо подкрепляется фундаментальными исследованиями особенностей вторично-эмиссионных процессов при бомбардировке кластерными ионами кэВ-ных энергий. Предполагается, что основной причиной неаддитивного воздействия кластерных ионов является образование плотных нелинейных каскадов столкновений. Плотность и нелинейность каскадов резко возрастает с ростом энергии бомбардирующих ионов, с увеличением массы и числа атомов в кластере, а так же массы атомов мишени. Однако значительная неаддитивность выхода вторичной ионной эмиссии наблюдается в области кэВ-ных энергий бомбардирующих ионов и слабо зависит от масс атомов

мишени и ионов [2-7]. Можно предположить, что эффект неаддитивного воздействия атомов в бомбардирующем кластере связан не только с плотностью и нелинейностью образующегося каскада столкновений, но имеет и другие механизмы, общими основами которых является одновременность воздействия составляющих кластерный ион атомов на наноразмерный участок поверхности.

В данной работе исследована эмиссия вторичных ионов при бомбардировке монокристалла GaAs кластерными ионами Bi_m^+ ($m=1-5$) в диапазоне энергий 2-12 кэВ.

Использовалась экспериментальная установка, имеющая в своем составе источник кластерных ионов, магнитный сепаратор первичных ионов и магнитный анализатор вторичных ионов на базе масс-спектрометра МИ 1201 [3]. Кластерные ионы Bi_m^+ образовывались при истечении паров висмута из сопла диаметром 50 мкм с последующей их ионизацией электронами. Бомбардировка GaAs мишени кластерными ионами производилась под углом 45° , а сбор вторичных ионов осуществлялся по нормали к поверхности. Плотность тока первичных ионов Bi_m^+ , на мишени составляла 0,05 - 5 мкА/см² для разных m . На стадии измерений вакуум был не хуже $3 \cdot 10^{-6}$ Па.

В масс-спектрах вторичной ионной эмиссии арсенид галлиевой мишени преобладали атомарные и кластерные ионы галлия. Это обстоятельство связано с малыми потенциалами ионизации галлиевых ионов и соответственно высокой эффективностью ионизации при распылении. Масс-спектры вторичных кластерных ионов Ga_n^+ , измеренные при бомбардировке монокристаллической GaAs мишени кластерными ионами Bi_m^+ ($m=1-4$) с энергиями $E_0 = 1,5$ кэВ на атом в кластере и нормированные на а ток первичных ионов, приведены на рис.1. Как и в [2-7]

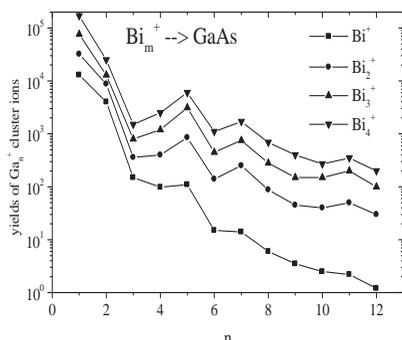


Рис.1 Масс-спектры вторичных ионов Ga_n^+ при бомбардировке GaAs кластерными ионами Bi_m^+ ($m=1-4$).

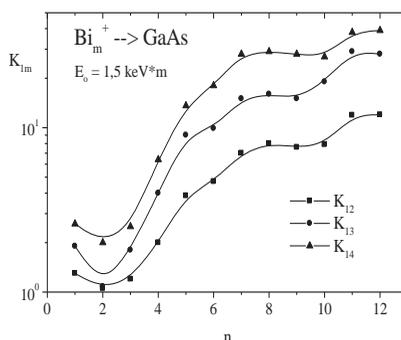


Рис. 2 Коэффициенты неаддитивности выхода ионов Ga_n^+ в зависимости от количества составляющих их атомов n .

наблюдается неаддитивный рост выхода вторичных кластерных ионов с увеличением числа атомов в бомбардирующих ионах, особенно заметный при увеличении числа атомов во вторичных кластерных ионах. На рис.2 приведены графики зависимости коэффициентов неаддитивности выхода вторичных ионов определяемых из выражения $K_{m,m'} = m'Y_{n,m}/mY_{n,m'}$, где $Y_{n,m}$ и $Y_{n,m'}$ –выходы вторичных кластерных ионов, содержащих n атомов, при бомбардировке кластерными ионами, содержащими m и m' атомов, с одинаковой энергией на атом. Наблюдаемые коэффициенты неаддитивности K_{13} достигают значений 20 – 25 ($n = 8 - 12$), что существенно (примерно в 3 – 4 раза) меньше, чем аналогичные коэффициенты при распылении Au, Ta, Nb, и V мишеней, которые достигали значений 50 – 150 при $n = 8 - 12$ [4-7]. Коэффициенты неаддитивности галлия близки по величине к соответствующим коэффициентам для индиевой мишени [8], что объясняется близостью характеристик этих элементов принадлежащих III В группе. Как и для исследованных ранее металлов V, Nb, Ta, Au, In [8], в энергетических спектрах вторичных атомарных ионов галлия обнаружена квазитепловая компонента, которая резко возростала с ростом количества атомов в бомбардирующем ионе. Однако в отличие от металлов V группы при распылении GaAs квазитепловая компонента присутствует и в энергетических спектрах ионов димеров Ga_2^+ . Известно, что металлы с достраивающейся p - оболочкой частично испаряются в виде молекул, содержащих несколько атомов. Энергетические спектры вторичных ионов Ga^+ приведены на рис. 3. Как видно, при увеличении количества

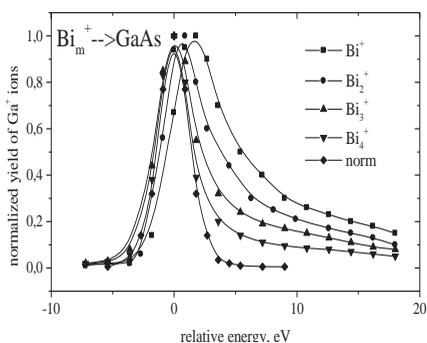


Рис. 3 Энергетические спектры вторичных ионов Ga^+ при бомбардировке GaAs мишени кластерными ионами висмута.

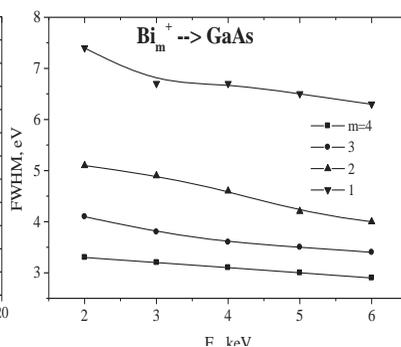


Рис. 4 Графики значений ПШПМ ионов Ga^+ в зависимости от количества атомов в бомбардирующем ионе (m) и энергии E_0 .

атомов в бомбардирующих кластерных ионах Bi_m^+ энергетическое распределение вторичных ионов трансформируется и появляется квазитепловая компонента.

Максимум энергораспределения атомарных ионов Ga^+ при бомбардировке мономерами расположен в области 2,1 - 2,5 эВ, а падение интенсивности с энергией относительно медленное. При бомбардировке ионами Bi_2^+ - Bi_4^+ квазитепловая компонента в выходе атомарных ионов Ga^+ достигает 35 - 75 %. Выход квазитепловых атомарных ионов, приведенный к току первичных ионов, резко возрастает с ростом энергии бомбардирующих ионов и количества составляющих их атомов.

Для сравнения энергетических распределений распыленных ионов Ga^+ измерена полная ширина энергетических спектров на полувысоте максимума распределения ПШПМ. На рис. 4 приведены графики значений ПШПМ в зависимости от количества атомов в бомбардирующем ионе (m) и энергии E_0 . Как видно из графиков ПШПМ уменьшается с ростом количества атомов в бомбардирующем ионе и увеличением кинетической энергии. Уменьшение ПШПМ с ростом E_0 при бомбардировке атомарным ионом Bi^+ говорит о наличии небольшого вклада квазитепловых ионов и в этом случае. Измерение ПШПМ для ионов примесей (Na^+ , Al^+ , K^+ , Cs^+ , Bi_n^+) показали, что ширина энергетического распределения этих ионов практически не зависит от количества атомов в бомбардирующем кластерном ионе.

Значительный выход кластерных ионов галлия с количеством составляющих их атомов $n = 20$ и более характерен для кластерной эмиссии из металлического галлия. Возможно, это свидетельствует о преимущественном расположении атомов галлия в поверхностном слое мишени и формировании 3D островковой структуры галлия на поверхности GaAs.

- [1] M.J.Van Stipdonk in: John C. Vickerman, David Briggs (Eds.). TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry, IM Publication and Surface Spectra, Huddersfield, 2001. p. 309.
- [2] С.Н.Морозов, У.Х. Расулев, Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 4. С. 522.
- [3] Sh. Akhunov, S.N. Morozov, U.Kh. Rasulev, Nucl. Instr. And Meth. B. 203 (2003) 146.
- [4] S.N.Morozov, U.Kh. Rasulev, Nucl. Instr. and Meth. B 203 (2003) 192.
- [5] S.N.Morozov, U. Kh.Rasulev, Appl. Surf. Sci. 231–232 (2004) 78.
- [6] S.N.Morozov, U.Kh.Rasulev, Nucl. Instr. and Meth. B. 2007. V. 258. P. 238.
- [7] С.Н.Морозов, У.Х. Расулев, Изв. РАН. Сер. физ. Т 70 № 8 (2006) 1192.
- [8] С.Н.Морозов, У.Х.Расулев, ЖТФ РАН. 2009. Т. 79. № 7. С. 115.

**ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ, ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ И ИОННО-ФОТОННАЯ
ЭМИССИЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИТТРИЯ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ Bi_m^+
SECONDARY ION, ION-ELECTRON AND ION-PHOTON EMISSION UNDER
BOMBARDMENT OF YTTRIUM BY Bi_m^+ CLUSTER PROJECTILES**

С.Н. Морозов
S.N. Morozov

*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125 Ташкент,
Узбекистан, e-mail: morozov@iae.uz*

Secondary ion, ion-electron and ion-photon emission in sputtering of Y target by Bi_m^+ ($m=1-7$) cluster ions within the energy range $E_0 = 3 - 12$ keV have been studied. The yield of secondary ions $Y_nO_mH_l^+$ has increased significantly non-additively with the raise in the number of atoms in cluster projectile. Some non-additive component in the ion-electron emission was observed under bombardment by $Bi_4^+ - Bi_7^+$ cluster projectiles, which can be associated with thermal spikes mode. Non-additive rise of the yield of ion-photon emission with number of atoms in the cluster projectile was observed.

Бомбардировка твердого тела кластерными ионами приводит к резкому росту плотности выделения энергии и образованию нелинейных каскадов высокой плотности. При этом наблюдается неаддитивное усиление выхода вторичных ионов, особенно кластерных и молекулярных, а также увеличение выхода частиц с квазитепловыми энергиями связанное с образованием режима тепловых пиков. Одним из проявлений режима тепловых пиков может быть дополнительная эмиссия вторичных частиц - квазитепловых ионов, электронов, возбужденных атомов. Эмиссия квазитепловых ионов V^+ , Nb^+ , Ta^+ , Au^+ , Au_2^+ , In^+ , In_2^+ , In_3^+ наблюдалась ранее при кластерной бомбардировке металлов [1-4]. Для более полного выявления особенностей образования плотных нелинейных каскадов при кластерной бомбардировке целесообразно наряду с исследованием выхода вторичной ионной эмиссии провести измерения ионно-электронной эмиссии и выхода возбужденных частиц. Исследуя зависимость выхода электронной эмиссии от энергии и типа бомбардирующих кластерных ионов можно выявить вклад режима тепловых пиков в ионно-электронную эмиссию. Исследуя выход возбужденных частиц по выходу ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ) можно сделать важные выводы о возбуждении ионной и электронной подсистем

в плотных каскадах столкновений. Сопоставляя результаты исследований вторично-ионной, ионно-электронной и ионно-фотонной эмиссии можно выявить особенности эмиссионных процессов связанных с бомбардировкой кластерными ионами.

В работе проведены сравнительные экспериментальные исследования спектров вторичной ионной эмиссии, выхода ионно-электронной эмиссии и интегрального выхода ИФЭ при бомбардировке Y мишени кластерными ионами Vi_m^+ ($m=1-7$) в диапазоне энергий 2-12 кэВ.

Для измерения спектров вторичной ионной эмиссии использовалась экспериментальная установка, имеющая в своем составе источник кластерных ионов Vi_m^+ ($m=1-7$), магнитный сепаратор первичных ионов и магнитный анализатор вторичных ионов. Кластерные ионы Vi_m^+ образуются путем распыления висмута при бомбардировке ионами Vi^+ с энергией 4 кэВ. Бомбардировка иттриевой мишени производилась под углом 45° , а сбор вторичных ионов осуществлялся по нормали к поверхности. Плотность тока первичных ионов Vi_m^+ , на мишени составляла 0, 5 - 5 нА/см² для разных m . Для измерения коэффициентов ионно-электронной эмиссии использовалась система регистрации, состоящая из мишени и коллектора вторичных частиц. Измерение интегральных коэффициентов ИФЭ производилось путем регистрации излучения распыленных частиц из ореола над поверхностью мишени с помощью ФЭУ ЕМ1 6256 В, имеющего многощелочной катод с кварцевым окном, что позволяло регистрировать излучение в диапазоне 250 – 700 нм.

В спектрах вторичной ионной эмиссии при бомбардировке иттриевой мишени кластерными ионами Vi_m^+ присутствует множество линий разной интенсивности принадлежащих ионам Y_n^+ , $Y_nO_mNi^+$. На рис 1 приведены графики зависимости выхода наиболее интенсивных вторичных ионов от количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах при энергии 3 кэВ на атом для $m = 1-3$ и 9 кэВ для $m=7$.

На рис 2 приведены коэффициенты неаддитивности в выхода вторичных ионов вычисленные по формуле: $K_{m,m'} = m'Y_m/mY_{m'}$, где Y_m и $Y_{m'}$ – выходы вторичных ионов при бомбардировке кластерными ионами, содержащими m и m' атомов с одинаковой энергией на атом – 3 кэВ. Коэффициенты неаддитивности K_{31} характеризующие дополнительный прирост выхода вторичных ионов при переходе от бомбардировки атомарным ионом Vi^+ к кластерному Vi_3^+ достигают 200 для молекулярных ионов $Y_7O_{10}Ni^+$. Измерена зависимость энергетического распределения атомарных ионов Y^+ от количества атомов в бомбардирующих кластерах. Наблюдались необычно широкие пики атомарных ионов Y^+ , что видимо, связано с образованием и распадом гидратов

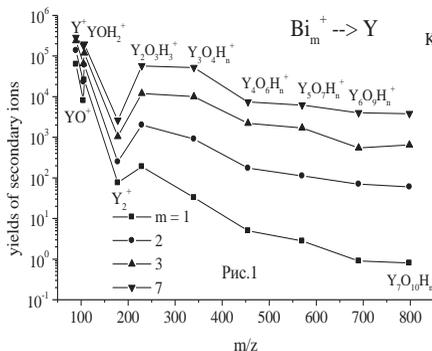


Рис.1

Выход ионов $Y_nO_mH_l^+$ от количества атомов в бомбардирующих кластерах Bi_m^+ , при энергии 3 кэВ на атом для $m = 1-3$ и 9 кэВ для $m=7$.

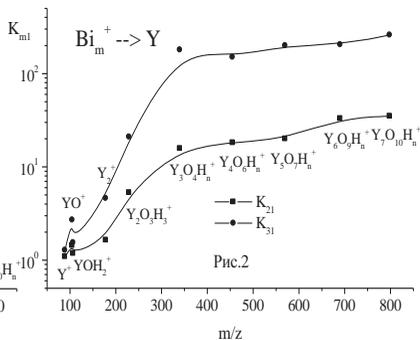


Рис.2

Коэффициенты неаддитивности выхода вторичных ионов $Y_nO_mH_l^+$ при энергии 3 кэВ на атом в бомбардирующих кластерах Bi_m^+ .

YH_n^+ . В отличие от ранее исследованных металлов - V, Nb, Ta, Au, In, когда вклад квазитепловых ионов в выходе атомарных ионов при кластерной бомбардировке достигал 70 - 90 % [1-4], для Y мишени небольшой вклад квазитепловых ионов проявлялся лишь при бомбардировке кластерными ионами Bi_7^+ . Вероятно, это связано с относительно низкой плотностью иттрия, что затрудняет образование тепловых пиков.

Измерены коэффициенты ионно-электронной эмиссии при бомбардировке иттриевой мишени кластерными ионами Bi_m^+ ($m=1-7$). На рис 3 представлены графики зависимости коэффициентов ионно-электронной эмиссии от количества атомов в бомбардирующих ионах и их энергии, приведенные к одному атому в кластере. Наблюдается неаддитивный рост выхода электронов на один атом в бомбардирующем кластере Bi_m^+ , особенно заметный для $m = 7$. Этот неаддитивный рост менее выражен, чем в аналогичных измерениях для Tb и Tm - мишеней [5], где сильнее проявлялось влияние режима теплового пика.

Измерен интегральный выход ИФЭ при бомбардировке Y мишени кластерными ионами Bi_m^+ ($m=1-7$) в диапазоне энергий 1 -12 кэВ. Наблюдается рост выхода ИФЭ при увеличении количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах и их энергии. Для выявления неаддитивности роста выхода ИФЭ от количества атомов в кластере, величины интегральных коэффициентов ИФЭ и энергия бомбардирующих ионов были нормированы на количество атомов в бомбардирующих ионах. Полученные таким образом результаты приведены на рис 4. Наблюдается значительный рост соответствующих парциальных коэффициентов Y_{PHE}/m с увеличением количества атомов m в бомбардирующих ионах, а также с ростом их кинетической энергии.

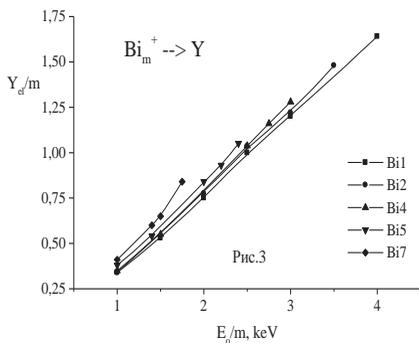


Рис.3
Коэффициенты ионно-электронной эмиссии, приведенные к одному атому в Bi_m^+ кластере

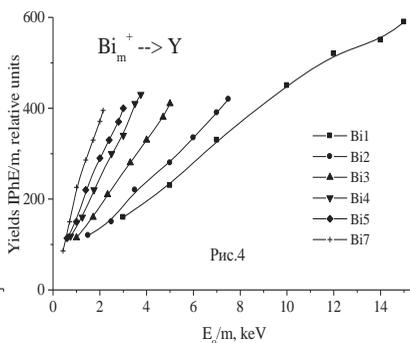


Рис.4
Интегральный выход ИФЭ приведенный к одному атому в Bi_m^+ кластере

Неаддитивный рост интегральных коэффициентов ионно-фотонной эмиссии с увеличением количества атомов и энергии бомбардирующих ионов предположительно связан с неаддитивностью коэффициента распыления.

Из сравнения выхода возбужденных атомов и электронов от количества атомов и энергии бомбардирующих кластеров можно предположить, что в случае электронной эмиссии вклад в приращение выхода дают тепловые электроны из зоны теплового пика, а в случае ионно-фотонной эмиссии неаддитивность распыления и дополнительное возбуждение в присутствии режима тепловых пиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки фундаментальных исследований АН РУз, грант ФПФИ Ф -8-14.

[1] S.N.Morozov, U.Kh. Rasulev, Nucl. Instr. and Meth. B 203 (2003) 192.
 [2] S.N.Morozov, U. Kh.Rasulev, Appl. Surf. Sci. 231–232 (2004) 78.
 [3] С.Н.Морозов, У.Х. Расулев, Изв. РАН. Сер. физ. Т 68 № 3 (2004) 393.
 [4] С.Н.Морозов, У.Х. Расулев, Изв. РАН. Сер. физ. Т 70 № 8 (2006) 1192.
 [5] С.Н.Морозов, У.Х. Расулев, Труды XXI Межд. конф. По взаимодействию ионов с поверхностью ВИП-2013, Ярославль, Россия 22-26 августа 2013г., Т. 1, с.465

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА НА ОСНОВЕ Nb-Zr ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЕ

STUDY THE ELECTRONIC STRUCTURE OF ALLOYS BASED ON Nb-Zr AT TRANSITION IN INTERMETALLIC COMPOUNDS

Н.А.Нурматов¹, Ё.С.Эргашов², Н.Талипов¹, Х.М.Сатторов¹, И.Х.Хамиджонов¹
N.A.Nurmatov¹, Y.S.Ergashov², N.Talipov¹, Kh.M.Sattorov¹, I.Kh.Khamidjonov¹

¹*Физический факультет, Национальный университет Узбекистана,
ул. Университетская 4, 100174, Ташкент, Узбекистан, e-mail: yergashev@mail.ru*
²*Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская 2,
100095, Ташкент, Узбекистан*

In this paper we investigate the features of the electronic structure of high-melting alloys in the transition from a state of solid solution in the intermetallic compounds and the comparative results for an alloy of niobium-zirconium obtained by ion implantation.

Исследования вклада каждого компонента в изменение электронной структуры, эмиссионно-адсорбционных и каталитических свойств металлических сплавов, создание особо чистых твердых растворов, а также определение реальной концентрации легирующих элементов и их распределения в поверхностном слое кристаллов представляют большую практическую ценность.

Целью данной работы является:

Определение температуры образования интерметаллического соединения типа ZrNb₂ для сплавов, полученных низкоэнергетической ионной имплантацией атомов циркония на монокристаллические образцы ниобия, и сплавов, полученных по стандартной технологии, определение фотоэлектронной работы выхода этих соединений; изучение особенностей электронной структуры образовавшегося соединения, динамики увеличения поверхностной концентрации атомов легкоплавкого компонента; изучение механизма образования интерметаллического соединения в двух типах сплавов изготовленными различными способами – по стандартной промышленной технологии и ионной имплантации компонента сплава.

Методика измерения спектральной зависимости квантового выхода фотоэмиссии, контроля поверхности высокотемпературной оже-спектроскопии и распределение фотоэлектронов по начальными энергиям описана в [1].

Методика эксперимента. В манипулятор экспериментальной установки смонтированы образцы Nb(100), Zr и сплав Nb-Zr(1%). Источником ионов при ионном легировании служил цирконий полученный иодидным способом. После высокотемпературных прогревов исследуемых образцов были сняты оже-спектры и спектральные зависимости квантового выхода фотоэмиссии (КВФ) и распределение фотоэлектронов по начальным энергиям $N(E)$ при энергии фотонов 8,4 и 10 эВ.

Результаты эксперимента. В интервале энергии фотонов 4-5,2 эВ снимались спектральные зависимости КВФ и методом изотермических кривых Фаулера определена фотоэлектронная работа выхода (ФРВ) Nb(100), Zr и сплава Nb-Zr при концентрации Zr в поверхностном слое ~3%. ФРВ сплава равна $4,03 \pm 0,02$ эВ которая близка по сравнению ФРВ поликристаллического ниобия. Увеличение концентрации Zr до 35% и выше, т.е. после того как происходит сдвиг оже-пика Zr, ФРВ увеличивалась до $4,2 \pm 0,02$ эВ ФРВ Nb(100) и Zr соответственно равна $3,97 \pm 0,02$ эВ и $3,95 \pm 0,02$ эВ.

На рис.1 приведены кривые $N(E)$ при энергии фотонов 10 эВ для Nb(100) при различных концентрациях циркония в п оверхностном слое кристалла и чистого циркония, а также сплава Nb-Zr полученной ионным легированием. Для сплава Nb-Zr(3%) полученных ионным легированием при $E_p=3$ кэВ (доза $D=5 \cdot 10^{14}$ ион·см⁻²) распределении $N(E)$ хорошо совпадает со сплавом NbZr полученных по традиционным технологиям (кривая 3). Максимумы при 1,1 эВ, -1,5 эВ, -2,4 эВ на кривой 2 не меняет своего энергетического положения и при $h\nu=8,4$ эВ, что свидетельствует о принадлежности этих максимумов к особенностям в плотности электронных состояний [2]. Кривая 2 и 3 по форме совпадает $N(E)$ для Nb(100) (рис.1. кривая 1) за исключением максимума при -1,1 эВ ниже уровня Ферми. Это обусловлено тем, что при высокотемпературной рекристаллизации поликристаллического ниобия на поверхность выходят преимущественно (70%) кристаллики с направлением (100). В кривой 2 имеются максимумы в области 0-2,5 эВ, глубокий минимум при ~3,5 эВ и низкоэнергетической максимум при 4,5 эВ ниже уровня Ферми. Все эти особенности наблюдается и для ниобия (100). Эти максимумы обусловлены с электронной структурой ниобия. Максимум при -1,1 эВ, по всей видимости, обусловлен присутствием атомов циркония в поверхностном слое сплава.

Самое существенное изменение происходит при концентрации атомов Zr 35% и 60%, т.е. после того как образовалась новая фаза. Если совмещать кривые 2 и 3 на рис.1 принадлежащим разным фазовым состояниям поверхностного слоя, то становится более заметным тот факт, что в низкоэнергетической части спектров относительное

число электронов, эмитируемых с поверхности соединения, становится меньше, чем в случае ниобия с малым содержанием атомов циркония. Это связано, по всей видимости тем, что плотность электронных состояний заполненной зоны образовавшегося интерметаллического соединения меньше чем у ниобия вблизи уровня Ферми. Пик «А» и частично пик «В» в кривых 2,3 связан с присутствием атомов циркония, что при увеличении концентрации Zr заметно увеличилась амплитуда пика -1,1 эВ на кривой 4 а также имеется максимум в области энергии 0,9-1,1 эВ ниже уровня Ферми в спектре чистого циркония (кривая 5). Если мы повышаем температуру кристалла до 1600 К и снимаем $N(E)$, то получим кривую близкую по форме к кривой 2. Повышение температуры выше чем 1600 К приводит к резкому изменению формы кривой $N(E)$. По-видимому, при этих условиях разрушается промежуточная фаза и происходит сильное испарение атомов Zr.

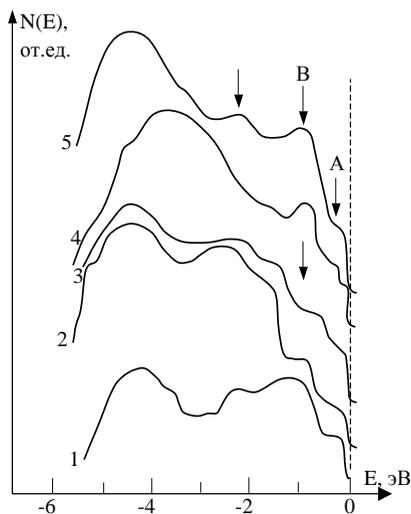


Рис.1. Кривые $N(E)$ при энергии фотонов 10 эВ:
1 - для чистого Nb(100); 2 - Nb(100)-Zr(3%); 3 - Nb(100)-Zr(3%) полученный ионным легированием; 4 - Nb(100)-Zr(35%); 5 - для чистого Zr.

Заключение

1. В сплавах полученных стандартной технологией с небольшим содержанием (~3%) циркония при $T=1350-1600$ К поверхностная концентрация циркония достигает ~35% и образуется интерметаллические соединения $ZrNb_2$ а в случае сплава полученных

ионным легированием при $E_p=3\text{кэВ}$ обогащение поверхности атомами Zr не наблюдается.

2. Плотность электронных состояний $ZrNb_2$, при 0-2,5 эВ ниже уровня Ферми значительно меньше, чем чистого ниобия и твердого раствора Zr-Nb.

3. ФРВ для двух типов сплавов при малых концентрациях Zr практически совпадает.

Литература

1. И.Бурибаев, Н.А.Нурматов, Вклад поверхностных состояний в фотоэлектронную эмиссию циркония и ниобия. Ж. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2001. -№6. -С. 99-103.
2. Seib D.H., Spicer W.E. Photoemission and Optical Studies of Cu-Ni Alloys. I. Cu-Rich Alloys. Phys. Rev. - 1970. -V.2. -№ 6. -P. 1076.

ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННЫЕ, ЭМИССИОННЫЕ И ЗАРЯДОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННО-ОБЛУЧЕННОГО САПФИРА

SECONDARY ELECTRONIC, EMISSION AND CHARGE CHARACTERISTICS OF ION-IRRADIATED SAPPHIRE

Э.И. Рау¹, А.А. Татаринцев², В.В. Хвостов¹, В.Е. Юрасова
E.I. Rau¹, A.A. Tatarintsev², V.V. Khvostov¹, В.Е. Юрасова¹

¹ *Московский государственный университет, 119991, Москва, Россия*
Moscow State University, 119991, Moscow, Russia. E-mail: rau@phys.msu.ru
² *Физико-технологический институт РАН, 117218, Москва, Россия.*
Institute of Physics and Technology of RAS, 117218, Moscow, Russia.

Kinetic characteristics under irradiation by electrons (with energies from 0.5 to 15 keV and a current density 10^{-5} - 10^{-7} A/sm²) for the initial surface and for the surface after ion bombardment of sapphire single crystal has been studied. It was found that the time-depending and the charge characteristics for initial and for irradiated by Ar⁺ ions sapphire surface differ in magnitude by almost two orders. The interpretation of the observed effect has been proposed.

ВВЕДЕНИЕ

Вторичная ионная эмиссия (ВИЭ) монокристалла сапфира (Al₂O₃) обстоятельно изучена как экспериментально, так и теоретически. В последнее время получены интересные результаты для энергетических спектров вторичных ионов. Это относится, например, к работе [1], где были обнаружены пики на энергетических спектрах ионов Al⁺ и O⁺, эмитируемых с поверхности (0001) сапфира при ее облучении ионами аргона, что важно, как для понимания механизма ВИЭ, так и для практических приложений. Вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) из сапфира также посвящено большое число работ, в том числе, с учётом эффекта зарядки диэлектрика электронными пучками с энергией E₀ от сотен эВ до десятков кэВ [2, 3, 4]. Но почти не изучен вопрос о ВЭЭ сапфира и других диэлектриков, подвергнутых предварительному ионному облучению. Специфике вторично-электронных и зарядовых характеристик таких образцов посвящено настоящее сообщение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование вторично-электронных эмиссионных характеристик проводилось в растровом электронном микроскопе LEO-1455, снабжённом комплексным измерительным устройством, позволяющим снимать одновременно ток вторичных электронов, потенциал зарядки и ток смещения [3]. Основные элементы этой схемы представлены на рис. 1.

Монокристаллы сапфира облучались ионами Ar⁺ с энергиями 1 и 10 кэВ в вакууме порядка 10⁻⁶ Тор при токе пучка 10 мкА в течение 180 мин.

На изображениях поверхности исследованного образца, полученных в атомно-силовом микроскопе, отчётливо проявлялся порождённый ионным облучением микрорельеф поверхности сапфира – результат ионного травления. Микро неоднородности размером в единицы и десятки нм были довольно однородно распределены по поверхности. Такой микрорельеф может влиять на вторично-электронную эмиссию.

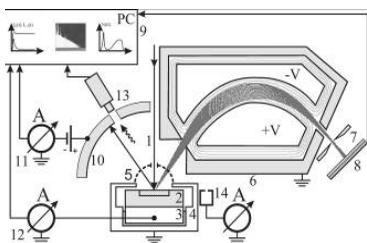


Рис. 1. Схема установки для исследования зарядки диэлектриков: 1 – электронный зонд, 2 – образец, 3 – подложка, 4 – экранирующий держатель, 6 – спектрометр, 7 – диафрагма, 8 – регистрирующая пластина, 9 – блок обработки сигнала, 10 – коллектор эмитированных электронов, 11 – наноамперметр, 12 – детектор тока смещения (аккумулированного заряда), 13 – регистратор рентгеновского и катодолюминисцентного излучения, 14 – цилиндр Фарадея.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Вначале отметим, что основными центрами захвата электронов в Al_2O_3 являются вакансии кислорода (глубина этих ловушек 3-4 эВ) и в меньшей степени возможные примеси SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 . Концентрация ловушек в необлучённом сапфире достигает $N_t = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при сечении захвата 10^{-15} см^2 .

На рис. 2 показана экспериментальная зависимость коэффициента ВЭЭ $\sigma(t)$ и величины $I_{L+D}(t)$ для необлученного и облучённого ионами сапфира. Видно, что даже при малых дозах электронного облучения, с плотностью тока зонда $j_0 = 10^{-7} \text{ А/см}^2$, процесс установления равновесного состояния, когда кривые зависимости $\sigma(t)$ и $I_{L+D}(t)$ приходят в насыщение, происходит довольно быстро (кривые 1 и 1'), в отличие от того, что наблюдается для предварительно облученного ионами Ag^+ участках сапфира (кривые 2 и 2', соответственно). В последнем случае при плотности тока $j_0 = 10^{-5} \text{ А/см}^2$ коэффициент ВЭЭ достигает значения $\sigma = 0.9$ (0.1 от тока I_0 уходит на утечку заряда, поэтому закон сохранения токов $I_0 = I_\sigma + I_L$ соблюдается) за очень короткое время $t \leq 1$ сек (кривая 3).

В то же время, при малых дозах и плотностях электронного тока, мишень заряжается незначительно, и только при больших плотностях тока ($j_0 = 10^{-5} \text{ А/см}^2$) облученный ионами участок сапфира относительно быстро заряжается до $-V_s = 1.75 \text{ кВ}$. Затем требуется длительное время (до 2000 секунд) для полной равновесной зарядки образца до потенциала $\approx -3.5 \text{ кВ}$ (см. зависимости на рис.3). До этой же величины заряжается и необлучённый сапфир, но за более короткое время.

Помимо более медленного (на порядки величины, см. рис. 2 и рис. 3) роста потенциала $V_s(t)$ по сравнению к $\sigma(t)$, наблюдается ещё одно необычное явление. А именно – большое запаздывание начала роста отрицательного потенциала – $V_s(t)$ для необлучённого сапфира, даже в случае высокой плотности тока электронов. Это следует из рис.3(а), где кривая 3 снята при контакте облученного ионами пятна с «землей» с целью организации утечки по поверхности. Видно ожидаемое снижение потенциала зарядки (из-за частичной металлизации поверхности) при сохранении закономерности, присущей зависимости 2.

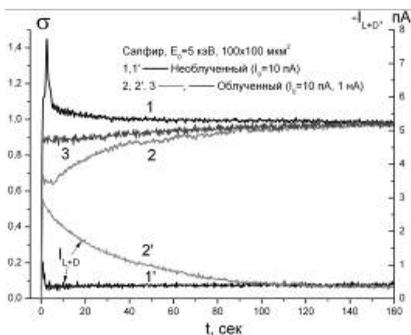
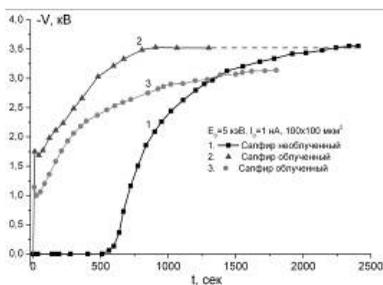
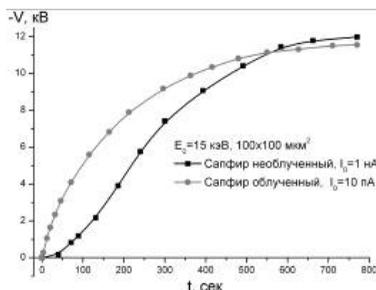


Рис.2. Временные характеристики зарядки необлученного и облученного сапфира. Кривые 1, 2, 3 – коэффициент ВЭЭ $\sigma(t)$ и $1'$, $2'$ – сумма тока утечки I_L и тока смещения I_D в зависимости от времени электронного облучения.



(а)



(б)

Рис.3. Зависимость потенциала поверхности V_s сапфира от времени облучения электронами для необлученной поверхности (1) и облученной (2, 3) ионами Ag^+ . Энергия электронного облучения $E_0 = 5$ кэВ (а) и $E_0 = 15$ кэВ (б).

Ещё одно кардинальное различие в динамике зарядки облучённого и необлучённого сапфира проявляется при энергии первичных электронов $E_0=15$ кэВ. Необлучённый сапфир при малой плотности тока $j_0 = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ($I_0 = 10$ нА) заряжается незначительно в течение очень длительного времени ($t > 5000$ сек, на рис. 4б не показано), в то время как облучённый ионами участок при этой же плотности тока заряжается до очень высокого равновесного потенциала, равного $V_s = -12.5$ кВ. Для зарядки необлучённого участка до указанного потенциала, за то же время облучения, требуется большая на два порядка плотность тока!

Итак, параметры кинетики зарядки электронами для предварительно облученного ионами Ag^+ и необлучённого сапфира различаются очень сильно. Рассмотрим возможные причины этого феномена. Первое предположение – частичная металлизация поверхности при облучении положительными ионами диэлектрика. Такая возможность была рассмотрена в работе [1]. Однако этот эффект незначителен. Действительно, при металлизации поверхности (не заземленной) ожидается, с одной стороны, некоторый рост потенциала зарядки [3], но с другой стороны, при заземлении облученного участка сапфира, вследствие частичного стока электронов на землю, наблюдается лишь незначительное снижение потенциала зарядки, но не исчезновение, что демонстрирует кривая 3 на рис. 3а.

Наиболее вероятную причину различия следует искать, на наш взгляд, в специфике механизма зарядки диэлектрика электронными пучками средних энергий, обусловленной возникновением двухслойных зарядов на поверхности в необлученном ионами диэлектрике. В то же время, на предварительно облученном Ag^+ диэлектрике формируется тонкий слой отрицательного заряда на поверхности, что определяет, возможно, обсуждаемый здесь эффект.

Указанная модель зарядки подтверждена экспериментально [3], хотя имеются разночтения в определении времени зарядки, которые были обсуждены в [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемое в настоящей работе явление – значительное различие параметров кинетики зарядки электронами для предварительно облученного ионами Ag^+ и необлученного сапфира можно объяснить следующим образом.

1. При облучении электронами классического диэлектрика, каким является сапфир, на его поверхности образуется положительный слой заряда толщиной около 10 нм, равной глубине выхода вторичных электронов. Под слоем положительного заряда за счёт захвата на ловушках первичных электронов образуется более протяженный слой отрицательного заряда толщиной, равной глубине пробега первичных электронов (до 0,5 мкм при $E_0=5$ кэВ и до 2,5 мкм при $E_0=15$ кэВ). В первый момент в ремени облучения положительный заряд быстро стабилизируется, а отрицательный накапливается в течение более длительного времени – вследствие максвелловской релаксации электронов в объеме мишени. В итоге, вторичная электронная эмиссия достигает максимального значения $\sigma = 1$ за время, намного меньшее (на один-два порядка по величине), чем время полной зарядки до равновесного значения V_{S0} .

2. Ситуация кардинально меняется при электронной зарядке предварительно облученного ионами сапфира. При облучении ионами Ag^+ из тонкого поверхностного слоя происходит десорбция положительных ионов Al^+ и O^+ . В результате, на поверхности образуется тонкий отрицательный слой заряда за счёт аккумуляции на ловушках остаточных (избыточных) электронов. Этот слой в начальные моменты времени электронного облучения компенсируется генерированным положительным зарядом, образованным за счёт ухода вторичных электронов. Соответствующие образование уже трехслойной (- + -) конфигурации зарядов влияют на величину ВЭЭ и потенциала зарядки, что, вероятно и объясняет наблюдаемые в настоящей работе существенные различия в характеристиках облученного и необлученного сапфира.

Авторы благодарят РФФИ (проект 15-02-07819А) за финансовую поддержку и К.Ф.Миннебаева за предоставление облученного ионами сапфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.F. Minnebaev, V.V. Khvostov, E.Y. Zyкова, K.A. Tolpin, J.S. Colligon, V.E. Yurasova, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B. (2015).
2. J. Cazaux, Microsc. Microanal., 10 (2004) 670.
3. E.I. Rau, S. Fakhfakh, M.V. Andrianov, E.N. Evstafeva, O. Jbara, Nucl. Instr. Methods in Phys. Research, 265 (2008) 719.
4. Е.Н. Евстафьева, Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, Вестник МГУ Физика и Астрономия, 2 (2013) 34.

PROPERTIES OF POLARIZATION RADIATION FROM CHARGED PARTICLES BEAM BRUSHING SURFACE OF A SOLID

A.A. Tishchenko, D.Yu. Sergeeva and M.N. Strikhanov

*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Moscow, Russia, e-mail: tishchenko@mephi.ru*

Transition radiation (TR) and Diffraction radiation (DR) can be interpreted as a result of action of a charged particle upon a target. These types of radiation have similar nature and arise due to the dynamic polarization of the target material by the Coulomb field of the charged particles. TR is generated when the beam crosses the media surface; DR is generated when the beam moves above the inhomogeneous medium, e.g. above the side of a slab.

The Coulomb field of a charged particle becomes considerably weaker at the distance $h < \gamma\beta\lambda/2\pi$, γ is Lorenz factor, λ is the wavelength, $\beta = v/c$, v is the speed of a particle. It leads to arising of the radiation when the particle moves at the distance $h < \gamma\beta\lambda/2\pi$ from a target surface. The more close to the surface the particle is, the more intensive the radiation becomes. That is why in practice the situation occurs when one part of the beam moves above the target surface while another part moves under the target surface, in other words the beam brushes the surface of a solid. Besides, when the distribution of particles in the beam is the Gaussian, there are always the "tales" of the beam on the other side of the target surface. The other reason is the divergence of charged particle beams [1], resulting in increase of the beam volume, which in its turn can lead to the situation when part of the beam would touch the surface. Often such close interaction leads to heating of the surface even in case of electron beams [2], not to mention of the ion beams.

In this paper we consider the properties of the polarization radiation arising when the beam brushes the target (see Fig. 1). This radiation should have the characteristics both of TR and DR [3].

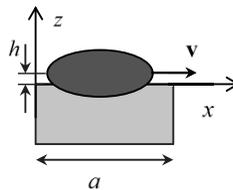


Fig. 1 Beam of charged particles brushes the surface of a solid, generating the polarization radiation

Let the beam consist of N particles with charge Ze moving with a constant velocity $\mathbf{v} = (v, 0, 0)$ at a distance h from the surface of the slab of the sizes a , infinite and half-infinite in x -, y -, z - directions correspondingly; σ_z is transversal size of the beam. For $h < 0$ and $|h| \gg \sigma_z$ the radiation is TR [4, 5, 6]; for $h > 0$ and $|h| \gg \sigma_z$ the radiation is DR [4, 7, 8].

In X-Ray frequency range the dielectric permittivity of the medium, where the absorption can be neglected, has the form:

$$\varepsilon = 1 - \omega^2 / \omega_p^2, \quad \omega \gg \omega_p, \quad (1)$$

where ω_p is the plasma frequency: $\omega_p = \sqrt{4\pi n_{at} Z_{at} e^2 / m}$, n_{at} is the atom number density, Z_{at} is the number of the atomic element in the periodic table.

The field of radiation can be found by the method of polarization currents [1]. The Coulomb field of each particle polarizes the target and due to it the radiation is generated. The polarization current density has the form:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\omega}{4\pi i} (\varepsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega). \quad (2)$$

Here $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ is the Coulomb field of the bunch. Its Fourier image can be written as:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{q}, \omega) = - \sum_{m=1}^N \frac{ieZ}{2\pi^2} \frac{\mathbf{q} - \mathbf{v}\omega/c^2}{q^2 - \omega^2/c^2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_m} \delta(\omega - \mathbf{q}\mathbf{v}). \quad (3)$$

The polarization currents described by Eq. (2) generate the field of radiation. Knowing the field it is easy to find the distribution of radiation energy per solid angle and frequency:

$$\frac{dW(\mathbf{n}, \omega)}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{Z^2 e^2}{\hbar c} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{2\pi\beta} \right)^2 \frac{\omega^2 \sin^2(\varphi a/2)}{c^2 \varphi^2} G, \quad (4)$$

where $\varphi = \omega/v - k_x$, $\mathbf{k} = \mathbf{n}\omega/c$ is the wave-vector of radiation in vacuum, and G is form-factor depending on the characteristics of the beam:

$$G = NG_{inc} + N(N-1)G_{coh}. \quad (5)$$

For beams consisting of ions with charge Ze the radiation is Z^2 more intensive than for electron beams. This fact is trivial from theoretical point of view, but can have prominent experimental effect. For Gaussian distribution G_{coh} and G_{inc} are obtained in form:

$$\begin{aligned} G_{inc} = & [C_1 - \text{Re} C_2] [1 - \Phi(h/\sigma_z)] \\ & + \frac{C_1}{2} e^{2\hbar\rho} e^{\rho^2 \sigma_z^2} [1 - \Phi(h/\sigma_z + \rho\sigma_z)] + \frac{C_1}{2} e^{-2\hbar\rho} e^{\rho^2 \sigma_z^2} [1 + \Phi(h/\sigma_z - \rho\sigma_z)] - \\ & - \text{Re} \left[e^{h(\rho - ik'_z)} e^{(\rho - ik'_z)^2 \sigma_z^2 / 4} (C_1 - C_2) (1 - \Phi(h/\sigma_z + (\rho - ik'_z)\sigma_z/2)) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

$$G_{coh} = \frac{1}{4} e^{-l} \left| e^{-h\rho} e^{\sigma_z^2 \rho^2 / 4} \left[1 + \Phi(h/\sigma_z - \rho\sigma_z/2) \right] \mathbf{C}_3^* - e^{h\rho} e^{\sigma_z^2 \rho^2 / 4} \left[1 - \Phi(h/\sigma_z + \rho\sigma_z/2) \right] \mathbf{C}_3 + \right. \\ \left. + e^{-k_z^2 \sigma_z^2 / 4} e^{-ik_z h} \left[1 - \Phi(h/\sigma_z - ik_z' \sigma_z / 2) \right] \left[\mathbf{C}_3 + \mathbf{C}_3^* \right] \right|^2, \quad (7)$$

where $C_1 = \frac{\omega^2}{c^2 \rho^2} \frac{\mathbf{A}^2 + \rho^2 - (\mathbf{A}\mathbf{n}')^2 - \rho^2 (n_z')^2}{\rho^2 + k_z'^2}$, $\mathbf{A} = \frac{\omega}{c\beta\gamma^2} \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y$, $I = \frac{1}{2} \left[\sigma_y^2 k_y^2 + \sigma_x^2 \frac{\omega^2}{v^2} \right]$,

$$C_2 = -\frac{\omega^2}{c^2 \rho^2} \frac{\mathbf{A}^2 - \rho^2 - (\mathbf{A}\mathbf{n}')^2 + n_z'^2 \rho^2 + 2i(\mathbf{A}\mathbf{n}') \mathbf{n}'_z \rho}{\rho^2 + k_z'^2 - 2i\rho k_z'}, \quad \rho^2 = \frac{\omega^2}{c^2 \beta^2 \gamma^2} + k_y^2, \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

- is the Laplace function, $\mathbf{C}_3 = \mathbf{n}' \frac{\omega (\mathbf{A}\mathbf{n}') \rho^{-1} + in_z'}{c \rho + ik_z'} - \frac{\omega \mathbf{A} \rho^{-1} + i\mathbf{e}_z}{c \rho + ik_z'}$, * - means conjugate

complex value; $\mathbf{n}' = \varepsilon(\omega)^{\frac{1}{2}} (n_x, n_y, \sqrt{\varepsilon(\omega) - 1 - n_z^2})$ is the unit wave vector of the radiation in the medium.

It is seen from Eqs. (6) and (7) that form-factor is determined both by the properties of the beam: the parameters of the beam: energy of the particles γ , the size σ_x , σ_y , σ_z , and by the properties of the target, $\varepsilon(\omega)$. It is the incoherent form-factor that changes the distribution of radiation in comparison with conventional DR or TR.

In this paper we consider only polarization radiation mechanism. Of course, along with that bremsstrahlung occurs. However, in the frequencies region $\omega_p < \omega < \gamma\omega_p$ bremsstrahlung is suppressed due to influence of polarization of the medium [9], so that the polarization radiation prevails [10].

1. D.Yu. Sergeeva, A.A. Tishchenko, M.N. Strikhanov, Nucl. Instr. and Meth. B (2015) *in press*.
2. H.L. Andrews et al., Phys. Rev. ST AB 12 (2009) 080703.
3. D.Yu. Sergeeva, A.A. Tishchenko, Proc. of FEL2015 (2015) 378.
4. D.Yu. Sergeeva, A.A. Tishchenko, M.N. Strikhanov, Nucl. Instr. and Meth. B 309 (2013) 189.
5. G.M. Garibian, C. Yang, X-ray Transition Radiation, Yerevan: AN Arm. SSR Press, 1983.
6. A.A. Tishchenko, M.N. Strikhanov, A.P. Potylitsyn, Nucl. Instr. and Meth. B 227 (2005) 63.
7. A.A. Tishchenko, A.P. Potylitsyn, M.N. Strikhanov, Phys. Rev. E 70 (2004) 066501.
8. A.P. Potylitsyn, M.I. Ryazanov, M.N. Strikhanov, A.A. Tishchenko, Diffraction Radiation from Relativistic Particles, Berlin: Springer-Verlag, 2011.
9. M.L. Ter-Mikaelian, High-Energy Electromagnetic Processes in Condensed Media, Wiley-Interscience, New-York, 1972.
10. A.P. Potylitsyn, I.E. Vnukov, Electron-Photon Interaction in Dense Media 49 (2002) 25.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВИЛЛЕМИТА Zn_2SiO_4 -Mn В АТОМАРНЫХ ПУЧКАХ O, H, O+H
LUMINESCENCE FROM WILLEMITE Zn_2SiO_4 -Mn SURFACE UNDER O, H, O+H
ATOMIC BEAMS

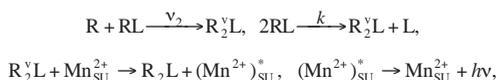
Ю.И.Тюрин¹, С.Х.Шигалугов², В.Д.Хоружий¹, В.П.Гранкин³, А.С.Долгов¹, Ван Яомин¹
 Yu.I.Tyurin¹, S. Kh. Shigalugov², V.D.Khoruzhii¹, V.P.Grankin³, A.S.Dolgov¹, Van Yaomin¹

¹ Томский политехнический университет, 634050, проспект Ленина, дом 30, г. Томск, Россия, ² Норильский индустриальный институт 663310, ул. 50лет Октября, 7, Красноярский край, г. Норильск, Россия, ³ Приазовский государственный технический университет, 87500 ул. Университетская, 7, г. Мариуполь, Украина

Study of changes in brightness of luminescence in the modulation of the flux density of the atomic O, H beam to determine the in situ recombination rate and the heat of desorption of atoms from the surface of willemite. The high sensitivity of fluorescent techniques to fine details of the mechanisms of interaction of atomic particles on the surface of solids, their informative and easy observation of the luminescence response is marked.

Взаимодействие свободных атомов с поверхностью конденсированных сред сопровождается их люминесцентным свечением – радикало рекомбинационная люминесценция (РРЛ), что позволяет исследовать in situ, без внесения возмущений в систему, интересные детали атомно-молекулярных процессов на поверхности в неравновесных и нестационарных условиях.

Рекомбинация атомов кислорода на поверхности виллемита Zn_2SiO_4 -Mn сопровождается его люминесцентным свечением. Люминесценция возбуждается в актах ударной (механизм Ридила-Или (РИ)) и диффузионной (механизм Лэнгмюра - Хиншелвуда (ЛХ)) рекомбинации атомов R на поверхностных центрах L, вблизи центров свечения Mn_{SU}^{2+} :



где звездочкой обозначено возбужденное состояние поверхностного центра свечения Mn_{SU}^{2+} ; $h\nu$ – испускаемый квант люминесцентного излучения; ν_2 – отнесенная к единице времени вероятность ударной рекомбинации; k – константа скорости реакции ЛХ.

Интенсивность люминесценции I пропорциональна скорости рекомбинации атомов

$$I = \eta\nu_2 N_1 + \eta_1 k N_1^2,$$

где η , η_1 – квантовые выходы РРЛ₀ в реакциях РИ и ЛХ; $\nu_2 = \sigma_2 j$; σ_2 – сечение реакции ударной рекомбинации; j – плотность потока свободных атомов; N_1 – концентрация адсорбированных атомов на поверхности.

Определить заполнение поверхности атомами кислорода N_1 и получить зависимости I от N_1 позволяет импульсное воздействие поверхности нормированным потоком атомов с помощью атомного аттенюатора или путем изменения мощности ВЧ разряда [1-2]. При модуляции плотности потока атомов j на Δj интенсивность РРЛ изменяется на величину

$$\Delta I = \eta\sigma_2\Delta jN_1(j),$$

определяемую изменением скорости рекомбинации атомов только по механизму РИ, так как во время импульсного зондирования ($\approx 2\text{с}$) концентрация атомов на поверхности исследуемого образца остается постоянной. Концентрация атомов в момент времени t_i и при заданной температуре образца T на поверхности, соответствующая стационарному уровню возбуждения образца равна:

$$N_1(t_i, T, j) = \frac{\Delta I(t_i, T, j)}{\eta\sigma_2\Delta j}.$$

Экспериментальная зависимость I от N_1 во всем исследованном интервале концентраций N_1 линейна, и вклад механизма ЛХ в общую интенсивность РРЛ не превышает 10%. В основном РРЛ₀ возбуждается по ударному механизму РИ. Прекращение подачи атомов сопровождается скачкообразным уменьшением интенсивности на величину I_p . Затухание свечения $I_{\text{л}}$ и уменьшение концентрация атомов на поверхности N_1 во время «темновой» паузы –выключение атомов над образцом происходит по закону

$$I_{\text{л}} = \frac{1,6 \cdot 10^9}{(1 + 6,9 \cdot 10^{-3} t)^2}, \text{ квант см}^{-2} \text{с}^{-1}, \quad N_1(t) = \frac{N_1(0)}{1 + 6,9 \cdot 10^{-3} t}.$$

Для определения энергии активации рекомбинации атомов кислорода на виллемите по механизму ЛХ после установления одинаковых заполнений поверхности атомами при T_k выключали разряд (атомы О) и проводили импульсный нагрев до температуры T_i . Интенсивность свечения в максимуме при этом равна

$$I_{\text{л}}^{\text{max}} = \eta_1(T_i)k(T_i)N_1^2(T_k).$$

Полученная энергия активации $\eta(T_i)k(T_i)$ оказалась равной 0,34 эВ и определяется только скоростью рекомбинации атомов по механизму ЛХ. Из зависимости стационарной интенсивности I_p от температуры, с учетом найденного отношения $N_1(T_i)/N_1(T_k)$,

$$I_p = \eta\sigma_2(T)jN_1(T)$$

удается определить энергию активации ударной рекомбинации атомов О на поверхности $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$. Энергия активации также оказалась равной 0,34 эВ. Равные

значения энергий активации свидетельствуют о том, что стадия рекомбинации атомов О является лимитирующей при ударном и при диффузионном механизмах реакции и связана с общим каналом стабилизации вновь образованной колебательно-возбужденной молекулы $O_2^* - L$ на поверхности $Zn_2SiO_4 - Mn$ в ангармоничном процессе многофононной релаксации.

Результаты расчета кинетических кривых РРЛ по механизму РИ и ЛХ, изменения заполнения поверхности атомами и молекулами кислорода выполнены численными методами при следующих значениях параметров: $\sigma_1 = 3 \cdot 10^{-18} \exp(-0,1 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$, $\sigma_2 = 6 \cdot 10^{-16} \exp(-0,34 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$, $\sigma_3 = 7 \cdot 10^{-21} \exp(-0,4 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$ – сечения адсорбции и рекомбинации атомов, адсорбции молекул; $\nu_{-1} = 10^8 \exp(-0,95 \text{ эВ}/kT) \text{ с}^{-1}$, $\nu_{-3} = 10^6 \exp(-0,6 \text{ эВ}/kT) \text{ с}^{-1}$ – вероятности десорбции атома и молекулы; $k = 5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ – константа скорости возбуждения центра свечения $M n^{2+}$; $\Gamma_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ – скорости релаксации $O_2^* - L$ при генерации фононов и неравновесной десорбции $O_2^* - L$.

Взаимодействию атомов водорода с поверхностью кристаллофосфоров также сопровождается их неравновесным свечением – радикало рекомбинационная люминесценция (РРЛ_н). Интенсивность люминесценции определяется скоростью рекомбинации атомов по механизмам РИ и ЛХ

$$I = I_p + I_n, \quad I_p = \eta \sigma_2 j N_1, \quad I_n = \eta_1 k N_1^2.$$

Для образца $Zn_2SiO_4 - Mn$ в интервале 293–350 К и плотностей потоков атомов водорода $j \leq 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ зависимость $I = I(N_1)$ строго линейна и не изменяется с T и j :

$$I(N_1) = \frac{j}{j_n} \Delta I + \eta_1 k \left(\frac{\Delta I}{\eta \sigma_2 j_n} \right)^2.$$

При температуре образца $Zn_2SiO_4 - Mn$ выше 420 К соотношение между I и N_1 или ΔI перестает быть линейным. В зависимости $I = I(N_1)$ удастся экспериментально выделить две составляющих. При «выключении» атомов ($j = 0$) интенсивность РРЛ уменьшается скачком на величину $I_p = \eta \sigma_2 j N_1$ до значения $I_n = \eta_1 k N_1^2$, а заполнение поверхности атомами N_1 по-прежнему определяется с помощью зондирующей нити $N_1 = \Delta I / \eta \sigma_2 j_n$. Экспериментальная зависимость $I_n^{1/2}$ от N_1 , ΔI строго линейна, а составляющая $I_p = I - I_n$ линейно изменяется с N_1 , ΔI . При неизменном общем давлении атомов и молекул (0,1 торр) вклад механизма ЛХ увеличивается с ростом плотности потока атомов водорода.

Результаты численных расчетов интенсивности РРЛ_н и изменения заполнения поверхности атомами (N_1) и молекулами (N_2) водорода с о временем позволили

разделить вклады механизмов РИ и ЛХ в полную интенсивность РРЛ_Н. Получены следующие значения параметров: $\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-18} \exp(-0,1 \text{ эВ}/kT)$, $\sigma_2 = 4 \cdot 10^{-17} \exp(-0,1 \text{ эВ}/kT)$, $\sigma_3 = 10^{-20} \exp(-0,2 \text{ эВ}/kT)$ – сечения адсорбции и рекомбинации атомов, адсорбции молекул, см²; $\nu_{-1} = 10^{12} \exp(-0,6 \text{ эВ}/kT)$, $\nu_{-3} = 10^8 \exp(-0,3 \text{ эВ}/kT)$ – отнесенные к единице времени вероятности десорбции атома и молекулы, с⁻¹; $k = 1,4 \cdot 10^{-13} \exp(-0,14 \text{ эВ}/kT)$, $k_R = 10^{-11} \exp(-0,5 \text{ эВ}/kT)$, $k_m = 5 \cdot 10^{-4}$ – константы скорости реакций, см²/с; $\Gamma_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $\Gamma_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ – скорости многофононной релаксации и неравновесной десорбции[3].

Напуск на поверхность Zn₂SiO₄-Mn, экспонирующегося в пучке O+O₂ второго пучка H₂ из независимого источника сопровождается быстрым увеличением интенсивности РРЛ свечения поверхности образца более чем на порядок. Максимум спектра свечения в зависимости от температуры испытывает сдвиг из области 525 нм в область 630 нм. После достижения максимума интенсивности в кинетической кривой РРЛ_{Н+О} наблюдается спад свечения, что связано с блокировкой поверхности Zn₂SiO₄-Mn продуктами реакции – возможно молекулами O₂.

Модуляция плотности потока атомов O в пучке сопровождается соответствующим релаксационным откликом изменения интенсивности свечения поверхности Zn₂SiO₄:Mn (2% Мол), что говорит о преимущественном возбуждении свечения в актах ударного взаимодействия атомов O с адсорбционным слоем поверхности и позволяет восстановить зависимость интенсивности свечения от плотности потока атомов O в скрещенных пучках O+O₂+H₂. Увеличение интенсивности свечения при наличии пучка H₂ связано с тем, что ангармонизм связей OH^v и H₂O^v существенно превосходит ангармонизм связи O₂^v, а также с тем, что многоквантовый ангармонический переход в O₂^v происходит благодаря зависимости квадрупольного момента связи от межъядерных координат - r , а в OH^v и H₂O^v из-за зависимости дипольного момента связей от r . Взаимодействие Mn_{SU}²⁺ центра с O₂^v происходит по механизму квадруполь-заряд, с OH^v и H₂O^v по механизму диполь-заряд [3]. Отметим чувствительность люминесцентных методов к тонким деталям механизмов гетерогенных реакций на поверхности твердых тел, их информативность и простоту регистрации люминесцентного отклика на изменение условий протекания реакции.

1. Гранкин В. П., Гранкина Н.Д., Климов Ю.В., Тюрин Ю.И., Ж. физ. Химии, 70, (1996), 1878.
2. Yu.I. Tyurin, S.Kh. Shigalugov, V.D. Khoruzhii, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 74, (2010), 175.
3. Стыров, В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 2003.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| <i>Пленарное заседание</i> | 15 |
| F.Aumayr, E. Gruber, R. A. Wilhelm, R. Heller, S.Facsko. Interaction of slow highly charged ions with ultrathin carbon nanomembranes and graphene. | 17 |
| A.Delcorte, E. Pospisilova, C. Poleunis, V. Cristaudo. Fundamentals of soft matter desorption, molecular analysis and depth-profiling using massive keV clusters..... | 22 |
| T.Kitayama, H.Hayashi, K.Nakajima, K.Narumi, Y.Saitoh, M.Matsuda, M.Sataka, M.Tsujimoto, M.Toulemonde, S.Bouffard, K.Kimura. Temperature measurement of thermal spike using desorption of nanoparticles..... | 29 |
| T.Michely. New phenoma in 2D-layer irradiation with low energy ions..... | 35 |
| A.Pisarev. Technological applications of plasma surface interactions..... | 40 |
| <i>Секция №1. Распыление, структура поверхности, десорбция</i> | 45 |
| M.Hanif and V.N.Popok. Low-energy interaction of metal cluster ions with surfaces..... | 47 |
| G.Hlawacek. High resolution surface patterning with the Helium Ion Microscope..... | 53 |
| S.Facsko, X.Ou, X.Wang, R.Hübner, J.Grenzer. Spontaneous pattern formation on ion irradiated semiconductor surface..... | 59 |
| C.Trautmann, W.Assmann, M.Toulemonde. Sputtering with heavy ions in the electronic stopping regime..... | 63 |
| L.Bischoff, R.Böttger, K.-H.Heinig. Surface modification with heavy mono- and polyatomic ions..... | 65 |
| T.Škereň. Ion induced nanopatterning of metals..... | 70 |
| H.H.Brongersma, V.S.Chernysh, P.Brüner, T.Grehl. Surface composition of ion bombarded alloys..... | 74 |
| D.V.Shyrokorad, G.V.Kornich, S.G. Buga. Molecular dynamics simulation of bimetal atomic clusters under low energy Ar ion bombardment..... | 78 |
| A.A.Eksaeva, E.D.Marenkov, D.Borodin, A.Kirshner, M.Laenger, V.A.Kurnaev, A. Kreter. ERO-PSI code for numerical simulation of experiments on tungsten sputtering in linear plasma device PSI-2..... | 82 |
| T.T.Thabethe, T.T.Hlatshwayo, J.B.Malherbe, E.G.Njoroge and T.G.Nyawo. The effect of thermal annealing in different atmosphere on Tungsten (W) deposited in 6H-SiC..... | 86 |
| И.И.Бардышев, В. А.Котенев, А.Д.Мокрушин, А.Ю.Цивадзе. Взаимодействие потока позитронов с поверхностным зарядом на границе раздела металл-полимер..... | 91 |
| С.Ф.Белых, А.Б.Толстогузов, А.А.Лозован. Модель эмиссии димеров, эмитированных из металла в режиме нелинейных каскадов столкновений..... | 94 |

| | |
|---|-----|
| V.N.Berzhansky, A.N.Shaposhnikov, A.R.Prokopov, A.V.Karavainikov, T.V.Mikhailova, V.I.Belotelov, N.E.Khokhlov, Yu.E.Vysokikh. The effect of the ion etching of sputtered Bi: YIG films on their surface morphology and magneto-optical properties..... | 97 |
| И.Е.Бородкина, И.В.Цветков. Оценка распыления обращенных к плазме поверхностей с использованием модели распределения пристеночного падения потенциала с учетом вторичной электронной эмиссии в наклонном магнитном поле. | 102 |
| Н.В.Волков, Д. А.Сафонов. Высокодозное распыление и эрозия поверхности вольфрама под воздействием потоков ионов He и Ar с широким энергетическим спектром в условиях повышенных температур (100-500°C)..... | 106 |
| Е.В.Дуда, Г.В.Корнич. Моделирование динамики налетающего кластера Cu_3 на поверхности Cu(100) с моноатомной ступенью. | 110 |
| O.A.Yermolenko, G.V.Kornich, S.G.Buga. Sputtering of metal clusters on hydrocarbon surfaces: a comparative molecular dynamics study..... | 113 |
| А.Е.Иешкин, Ю. А.Ермаков, В. С.Черныш. Угловые распределения частиц, распыленных кластерными ионами из металлов..... | 117 |
| G.V.Kornich. Simulation of sputtering of surface metal nanoclusters under low energy ion bombardment..... | 121 |
| А.В.Лубенченко, А.А.Батраков, А.Б.Павлоцкий, С.Краузе, Д.А.Иванов, О.И.Лубенченко, И.В.Шуркаева. Распыление тонких пленок нитрида ниобия ионами аргона..... | 124 |
| С.Е.Максимов, Н.Х.Джемилев, С.Ф.Коваленко, В. И.Тугушев, О.Ф.Тукфатуллин, Ш.Т.Хожиев. Средние константы скорости распада и энергии возбуждения кластеров металлов, распыленных ионами SF_5^+ и инертных газов..... | 127 |
| В.И.Матвеев, С.Н.Капустин. Размеры кластеров при ионном распылении твердого тела с учетом процесса фрагментации. | 131 |
| К.Ф.Миннебаев, К.А.Толпин, В.Е.Юрасова. Анизотропия распыления монокристалла сапфира..... | 135 |
| Б.Л.Оксенгендлер, С.Е.Максимов, Н.Ю.Тураев. Возможные механизмы распыления при бомбардировке полиатомными ионными пучками (синергетический подход)..... | 139 |
| В.Н.Самойлов, А.И.Мусин. Об особенностях распределений перефокусированных атомов, эмитированных с грани (001) Ni, по углам и энергии..... | 143 |
| А.Н.Сутыгина, Н.Н.Никитенков, И.А.Шулепов, Е. Б.Кашкаров. Ионно-иммерсионная имплантация алюминия в титан..... | 147 |
| <i>Секция №2. Рассеяние и проникновение ионов.....</i> | 151 |
| S.Petrović, M.Ćosić and N.Nešković. Classical and quantum rainbow channeling of charged particles in very thin silicon crystals and carbon nanotubes. | 153 |
| F.Krok, B.R. Jany, K.Szajna, M.Nikiel, D.Wrana, R.Pedrys. Pillars formation on compound semiconductor surfaces under focused and broad ion beam irradiation. | 159 |

| | |
|---|-----|
| <u>Д.И.Тетельбаум.</u> Связанный с поверхностным оксидом эффект дальнего действия при облучении поверхности твердых тел ионами и светом | 165 |
| S.Nagele, R.Pazourek, J.Burgdörfer. Attosecond chronoscopy of photoemission..... | 171 |
| <u>Dong-Hai Zhang, Jun-Sheng Li, S. Kodaira and N. Yasuda.</u> Projectile fragment emission in the fragmentation of silicon on carbon and polyethylene targets at 684 A MeV..... | 176 |
| Ю.А.Белкова, Н.В.Новиков, Я.А.Теплова. Равновесная толщина углерода при взаимодействии с пучками азота и неона..... | 177 |
| <u>П.Ю.Бабенко, А.Н.Зиновьев, А.П.Шергин.</u> Фокусировка при рассеянии частиц на поверхности..... | 181 |
| <u>В.С.Бронский, С.Н.Шилобреева, В. И.Шематович, А.В.Хохлов, S.Varabash, M.Wieser.</u> Моделирование распыления и рассеяния льда под воздействием ионов H^+, O^+ для условий поверхности Луны и спутников Юпитера..... | 185 |
| А.М.Ионов, Р.Н.Можчиль, А.Ф.Редькин, С.Г.Протасова, Н.С.Воробьева. Влияние ионной бомбардировки на электронную структуру и валентные состояния урана в кислородосодержащих соединениях..... | 189 |
| <u>С.А.Рябцев, Ю. М.Гаспарян, М.С.Зибров, А.А.Писарев.</u> Термодесорбция дейтерия из радиационных дефектов в вольфраме..... | 193 |
| G. Filippov. Passage of particle through a cylindrical structure..... | 197 |
| J.S.Li, D.H.Zhang, H.H.Ao, M.M.Tian, Z.Feng, Ya.Q.Sun, S.Kodaira, N.Yasuda. Fragmentation cross section of 800 A MeV silicon ions on polyethylene target..... | 201 |
| A.Zugarramurdi, M.Debiossac, P.Lunca-Popa, A.Mayne, A.Momeni, A.G.Borisov, Z.Mu, P.Roncin, H. Khemliche. Atomic and topographic corrugations of graphene on 6H-SiC(0001) derived from Grazing Incidence Fast Atom Diffraction..... | 202 |
| П.Ю.Бабенко, А.Н.Зиновьев, А.П.Шергин. Многократное рассеяние и неупругие потери энергии при столкновениях ионов с поверхностью..... | 206 |
| И.К.Гайнуллин. Трехмерные эффекты при резонансном электронном обмене между атомными частицами и наносистемами..... | 210 |
| Д.Л.Загорский, В.В. Коротков, С.А.Бедин, Д. А.Парфёнов. Трековые матрицы различных типов для получения наноструктур методом темплатного синтеза..... | 214 |
| А.Н.Зиновьев, Д. С.Мелузова. Определение потенциала из данных по обратному резерфордскому рассеянию и электронная экранировка в реакциях ядерного синтеза..... | 217 |
| А.В.Иванов. Рассеяние заряженных частиц на цепочке атомов углерода.. | 221 |
| В.П.Кошечев, Ю. Н.Штанов, Д. А.Моргун, Т. А.Панина. Атомный, электронный и ядерный коэффициенты диффузии каналированных частиц..... | 225 |
| И.В.Лысова, А.Н.Михайлов. Энергетические характеристики каналирования атомарного пучка в нанотрубках..... | 229 |

| | |
|---|-----|
| А.Д.Мокрушин, Е.В.Егоров, В.А.Смирнов. Анализ состава окисленных и восстановленных пленок оксида графена с помощью обратно рассеянного пучка ионов..... | 233 |
| А.Н.Пустовит. Глубина выхода распыленных частиц при наклонном падении первичного пучка..... | 236 |
| Г.М.Филиппов, В.А.Александров. Расчет вероятности образования пор при падении многозарядного иона на ультратонкую пленку..... | 240 |
| <i>Секция №3. Эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновского излучения при ионной бомбардировке.....</i> | 243 |
| R.Webb, J.Demarche, V.Palitsin, G.Grime, L.Matjacic, B.Jones. Ambient Pressure MeV Secondary Ion Mass Spectrometry..... | 245 |
| P.Atkinson, M.Eddrief, F.Finocchi, V.Etgens, M.Debiossac, A.Zugarramurdi, A.Borisov, M.Mulier, B.Lalmi, A.Momeni, H.Khemliche, P.Roncic. Grazing Incidence Fast Atom Diffraction (GIFAD) and Molecular Beam Epitaxy..... | 249 |
| E.Kolodney, E.Armon, A.Bekkerman, Y.Cohen, J.Bernstein, B.Tsipinyuk. Velocity correlated cluster emission: a new surface sputtering mechanism by a large polyatomic projectile..... | 255 |
| T.Seki, T.Aoki, A.Ishihara and J.Matsuo. Imaging mass spectrometry with MeV-energy heavy ion beams..... | 260 |
| C.Minnai, A.Bellacicca, F.Caruso, P.Milani. Supersonic cluster beam implantation in polymers: a novel tool for stretchable electronics and optics.... | 266 |
| D.Bachiller-Perea, A. Muñoz-Martín, D.Jiménez-Rey, A.Debelle, F.Agulló-López. Ionoluminescence as a sensor of the defects creation and damage kinetics: application to fused silica..... | 270 |
| В.В.Хвостов, Е.Ю.Зыкова. Неупругие процессы при взаимодействии ионов с поверхностью ZrO_2 | 273 |
| M.V.Sorokin, A.Dauletbekova, K.Schwartz, M.Baizhumanov, A.Akilbekov, M.Zdorovets. Energy loss effect on color center creation in lithium fluoride crystals..... | 277 |
| Yu.V.Kapitonov, P.Yu.Shapochkin, Yu.V.Petrov, V.A.Lovcjus, S.A.Eliseev, Yu.P.Efimov, V.V.Petrov and V.V.Ovsyankin. InGaAs/GaAs quantum well modification by focused ion beam..... | 280 |
| Д.Н.Макаров, В.И.Матвеев. Масс-спектры кластеров при ионном распылении металла..... | 284 |
| Б.Г.Атабаев, Р.Джаббарганов, Б.А.Зияев. Изучение эмиссии отрицательно-ионных кластеров 3C-SiC при бомбардировке ионами Cs^+ .. | 288 |
| Б.Г.Атабаев, Р.Джаббарганов, Б.А.Зияев. Эффект димеризации атомов селена и цинка на поверхности твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ | 292 |
| В.П.Афанасьев, П.С.Капля. Инвариантное погружение. Точное и малоугловое решения для функций, определяющих сигналы электронной спектроскопии..... | 295 |

| | |
|--|-----|
| В.П.Афанасьев, П.С.Капля, А.С.Грязев, Д. С.Ефременко, Ю.О.Андреева. Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния на основе спектров характеристических потерь энергии электронов, спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии и оже-спектров. | 299 |
| В.П.Афанасьев, П.С.Капля, А.С.Грязев, Н.В.Ляпунов. Спектры рентгеновской фотоэлектронной эмиссии Ве и W..... | 303 |
| И.А.Афанасьева, В.В. Бобков, В.В. Грицына, И.С.Зеленина, И.И.Оксенюк, Д. А.Рыжов, Д. И.Шевченко. О механизмах выбивания возбужденных атомов иттрия при ионной бомбардировке иттрия и алумо-иттриевых гранатов..... | 307 |
| П.А.Борисовский, Е. Н.Моос, А.И.Руденко, Ж.П.Русакова. Особенности кристаллического состояния квазидвумерных слоев графита..... | 311 |
| А.Ф.Владимиров. Моделирование влияния внешнего электрического поля на зарядовое и энергетическое состояние атома, отлетающего от поверхности твёрдого тела..... | 315 |
| С.С.Волков, Т. И.Китаева. Аналитические особенности метода ВИМС при исследовании состава кварцевых концентратов..... | 318 |
| О.Л.Голубев, Н.М.Блашенко. О влиянии массы изотопа испаряемого иона на процесс полевого испарения ионов при высоких температурах эмиттера..... | 322 |
| S.Parviainen, F.Djurabekova, S.P.Fitzgerald, A.Ruzibaev, K.Nordlund. Atom Probe Tomography by atomistic simulations..... | 326 |
| И.А.Зельцер, Е.Н.Моос, О.В.Савушкин. Энергодисперсионные зависимости истинно-вторичных электронов имплантированного кремния..... | 330 |
| О.А.Коваль, И.В.Визгалов. Применение автоколебательного пучково-плазменного разряда для имплантации ионов в пылевые частицы..... | 334 |
| В.А.Литвинов, Д. И.Шевченко, И.И.Оксенюк, В.В.Бобков. Исследование поверхности сплава накопителя водорода на основе магния методом ВИМС..... | 338 |
| К.Ф.Миннебаев, А.А.Хайдаров, В.Е. Юрасова. Температурная зависимость эмиссии вторичных ионов из монокристалла меди..... | 342 |
| С.Н.Морозов, У.Х.Расулев. Вторичная ионная эмиссия монокристалла GaAs при бомбардировке кластерными ионами Bi_m^+ | 346 |
| С.Н.Морозов. Вторичная ионная, ионно-электронная и ионно-фотонная эмиссия при бомбардировке иттрия кластерными ионами Bi_m^+ | 350 |
| Н.А.Нурматов, Ё. С.Эргашов, Н.Талипов, Х.М.Сагторов, И.Х.Хамиджонов. Исследование изменения электронной структуры сплава на основе Nb-Zr при переходе в интерметаллическое соединение.. | 354 |
| Э.И.Рау, А.А.Татаринцев, В.В. Хвостов, В.Е. Юрасова. Вторично-электронные, эмиссионные и зарядовые характеристики ионно-облученного сапфира..... | 358 |
| A.A.Tishchenko, D.Yu.Sergeeva and M.N.Strikhanov. Properties of polarization radiation from charged particles beam brushing surface of a solid. | 362 |

Ю.И.Тюрин, С.Х.Шигалугов, В.Д.Хоружий, В.П.Гранкин,
А.С.Долгов, Ван Яомин. Люминесценция виллемита Zn_2SiO_4 -Mn в
атомарных пучках O, H, O+H..... 365