

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 2

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 2



**Секция 4. Имплантация ионов и модификация поверхности**

**Section 4. Ion implantation and surface modification**



# Ion irradiation of Si, GaN and Au nanowires: order-of-magnitude enhancements of damage production and sputtering

K. Nordlund, A. Kuronen, M. W. Ullah, W. Ren and F. Djurabekova

Department of Physics and Helsinki Institute of Physics, P.O. Box 43, FIN-00014 University of Helsinki, Finland

## 1 Introduction

Nanowires have a very large surface-to-volume ratio: the fraction of atoms that are at the surface can be more than 50% of all atoms in the system. Moreover, the surfaces consist of not only the top, but also the side and bottom surfaces and those at the ends (caps) of the wire. Hence they are a particularly interesting system for studying ion-surface interactions.

In this Extended Abstract we present some recent results on ion irradiation of Si, GaN and Au nanowires. The results show that in general, damage production and sputtering is enhanced in nanowires compared to the bulk, at least during the primary damage production state.

## 2 Methods

The simulations were performed using classical MD as implemented in the PARCAS code [1]. For modeling the Si–Si interactions, the analytical Stillinger-Weber three-body potential was used [2]. For GaN we used the Tersoff-like potential developed by us [3] and for Au the original Foiles embedded-atom method potential [4]. To treat high-energy collision realistically, a repulsive ZBL pair potential was joined to the high-energy part of the equilibrium interactions. The bombarding ion was in all cases either Ar or Xe. For the interactions between noble gas and nanowire atoms, a purely repulsive ZBL potential[5] was used, as the screened Coulombic interaction between the two nuclei is the overwhelmingly dominating effect in high-energy collisions. Additionally, a velocity-dependent electronic stopping power was included in the simulations for all atoms with kinetic energy surpassing 10 eV.

## 3 Results

### 3.1 Si nanowires

Results for the damage creation in Si nanowires is illustrated in Figs. 1 and 2. The strong increase of damage at the surface, visible in both figures, shows that damage in nanowires is strongly enhanced compared to the case of irradiation a flat Si slab (which shows only a minor increase at the surface). Fig. 1 further shows that at low energies, almost all damage is produced at the top surface only, while for the intermediate energies 1000 eV and 3000 eV there is also damage production at the bottom. The 10 000 eV cases shows, surprisingly, less damage. This is because for this high energy, most ions penetrate through the nanowire, i.e. the maximum nuclear energy deposition depth is larger than the thickness of the wire. This is further discussed for GaN in the next subsection.

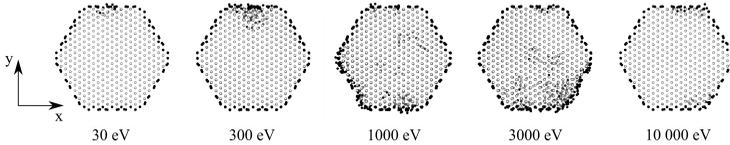


Figure 1: An example of the end state of an irradiation run for each of the used irradiation energies for the 4 nm wire. The ion is incident on the top surface. The coloring is by potential energy, with dark being high. From Ref. [6]

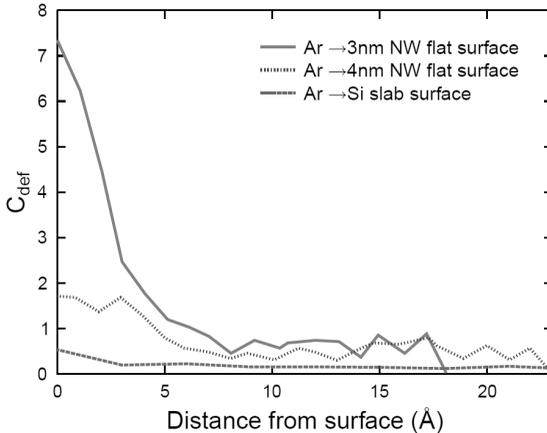


Figure 2: Concentration (see text) of point defects (vacancies or interstitials) created by 1 keV Ar irradiation of Si nanowires and a flat Si surface slab as a function of distance from the surface of the wires. From Ref. [6]

### 3.2 GaN nanowires

A similar study was carried out for GaN nanowires [7]. Results of defect production for Ar irradiation on surface facets of each GaN NW, and for self-recoil atoms in bulk GaN are presented as a function of the ion energy in Fig. 3. With the ion energy increasing, the defect production in bulk GaN increases nearly linearly. In the low energy region, the defect production for Ga irradiation on bulk GaN shows a little larger values compared with N irradiation on bulk GaN, while in the high ion energy region they behave in the opposite way. However, the defect production in NWs are clearly different. With the ion energy increasing, the defect production reaches a maximum value at 3 keV for both 3 nm and 4 nm diameter NWs and for all facets, approximately a factor of 2 more compared to the values of bulk GaN. The defect production of the 3 nm diameter NWs shows more significant enhancements compared to the 4 nm diameter NWs for both facet 1 and facet 2, owing to the greater surface-to-volume ratio. In the high ion energy region, the defect production for each NW decreases. This is because at high irradiation energies, the transmission of ions increases, inducing less collisions in NWs. Hence, the defect production of self-recoils on bulk GaN shows significantly larger values than both NWs at the higher irradiation energies.

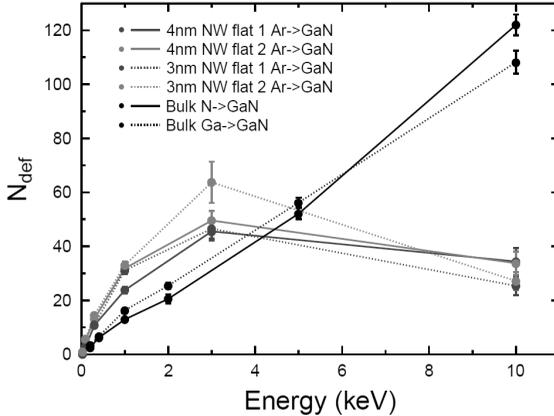


Figure 3: The results of defect production for self-recoil irradiation on bulk GaN, and Ar ion irradiation on 3 nm and 4 nm diameter NWs, for two different facets. From Ref. [7]

In a related recent work, we studied irradiation of standing GaN nanowire with rear-earth material erbium (Er) using an ion energy of 37.5 keV [8]. We studied the location and types of defects produced in the irradiation. Er implantation was found to lead to a net positive (expansion) strain in the nanowire and especially at the top region a clear expansion was observed in the lateral and axial directions. The lattice expansion is due to the hydrostatic strain imposed by a large number of radiation induced defects at the top of the NW. Due to the large surface-to-volume ratio, most of the defects were concentrated at the surface region, which explains the experimentally observed surface yellow luminescence (YL) band. We observed big clusters of point defects and vacancy clusters, which were found to be correlated with stable lattice strain and the YL band, respectively [8].

### 3.3 Au nanowires

Contrary to semiconductors, in metals the collisions between atoms can form a very hot, essentially molten region known as a heat spike [10, 11]. Due to this, single heavy ion impacts on flat surfaces of dense metals cause changes in surface topography that involve the displacement of tens of thousands of atoms and can give rise to the formation of features such as craters and mounds with dimensions of the order of 10 nm [12–15]. This can be understood in terms of localized processes occurring during the thermal spike part of the energy dissipation process and can lead to sputtering yields of the order of 100 [16]. As the spike size is typically of the order of a few nanometers, it is interesting to pose the question of whether ion irradiation of nanostructures may give rise to enhanced sputtering due to the possibility of a single atomic cascade and thermal spike intersecting with, not only the top surface (on which the ion impacts), but also the side and bottom surfaces of the structure. Previous MD simulations have reported a sputtering enhancement resulting from cascade interaction with the surface in nanoparticles [17], and experiments have shown that sputtering yields of secondary molecular ions can be dramatically enhanced by the presence of metal nanoclusters on the surface of an organic material [18].

We recently extended these studies to examine 80 keV Xe irradiation of Au nanorods [9, 19],

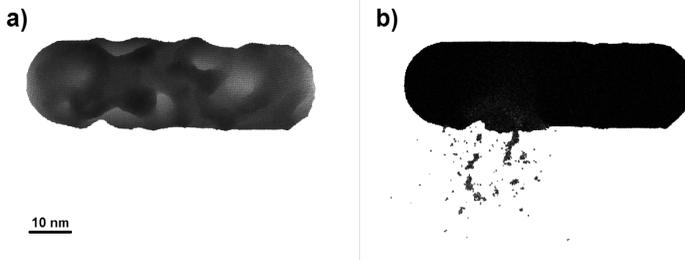


Figure 4: Results of MD irradiation simulations of 80 keV Xe ions impacts on an Au nanowire: a) Final shape of the nanowire after 32 ion impacts; lighter color represents deeper atomic layers b) Snapshot at 25 ps following a single ion impact showing a formed crater and ejected nanoclusters. Clusters smaller than three atoms in size and individual atoms were removed from the picture for a better visibility. From Ref. [9].

by using transmission electron microscopy (TEM) experiments [Donnelly group, Huddersfield, UK] and MD simulations of exactly the same irradiation conditions and nanostructure size as in the experiments. Sputtering yields were calculated that were greater than those measured for a flat surface by more than an order of magnitude, being up to about 2000 in some of the experiments and simulations [19]. Detailed analysis of the results showed that this major enhancement of the sputtering yield is mainly due to enhanced sputtering at off-normal incidence angles and “explosive” emission of atomic clusters due to the thermal spikes, which is strongly enhanced in the nanorod due to the proximity of surfaces [9]. The explosive emission is illustrated in Figs. 4 and 5.

#### 4 Discussion

The results reviewed here illustrate that nanowires provide an interesting system for ion-solid interactions, where the very large fraction of surface atoms can lead to major enhancements of defect production and sputtering compared to irradiation at regular flat surfaces. The surface effects on sputtering yields can be fairly well reproduced by analytical models based on Sigmund sputtering theory [17, 20], although at least one parameter needs to be calibrated to the simulation values. Similar models can be also used to analyze the damage in the wires [7].

Overall, the results imply that surface, and by obvious extension, interface effects have a major role in irradiation effects in nanosystems. This is very important to consider in modern semiconductor electronics, where for instance the core of the so called FinFET transistors are now essentially nanorods [21, 22]. Hence use and development of any ion beam processing of such structures needs to consider that the nanosized character can lead to major differences from behaviour expected during traditional flat surface irradiation geometries.

#### Acknowledgments

The research was supported by the Academy of Finland by the COMOMEN and MESIOS projects. Grants of computer time from the IT Centre for Science CSC in Espoo, Finland, are

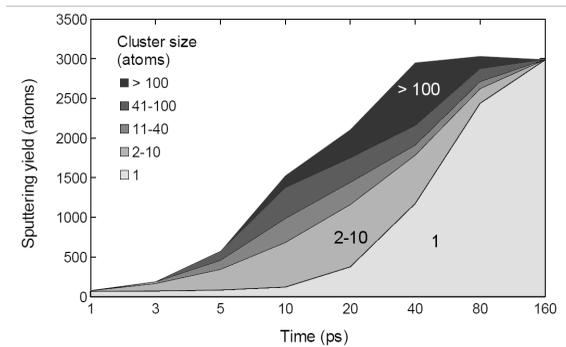


Figure 5: Area chart showing a contribution of Au nanoclusters of different size to the total yield over time for the single 80 keV Xe ion impact shown in FIG. 4. Initially most atoms sputter as single atoms or small clusters (light gray areas), but after about 5 ps sputtering occurs in several large nanoclusters. However, the predominance of the light area at the end after 80 ps is due to the fact that all of the nanoclusters have disintegrated by the end of the simulation for this event. For some of the other impacts the biggest clusters stayed intact. From Ref. [9].

gratefully acknowledged.

## References

1. K. Nordlund, 2010, PARCAS computer code. The main principles of the molecular dynamics algorithms are presented in [23, 24]. The adaptive time step and electronic stopping algorithms are the same as in [25].
2. F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
3. J. Nord, K. Albe, P. Erhart, and K. Nordlund, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 5649 (2003).
4. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986), *Erratum: ibid.*, *Phys. Rev. B* **37**, 10378 (1988).
5. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1985).
6. S. Hoilijoki, E. Holmström, and K. Nordlund, *J. Appl. Phys.* **110**, 043540 (2011).
7. W. Ren, A. Kuronen, and K. Nordlund, *Phys. Rev. B* **86**, 104114 (2012).
8. M. W. Ullah, A. Kuronen, A. Stukowski, F. Djurabekova, and K. Nordlund, *J. Appl. Phys.* **116**, 124313 (2014).
9. A. Ilinov *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **341**, 17 (2014).
10. T. Diaz de la Rubia, R. S. Averback, R. Benedek, and W. E. King, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1930 (1987), see also erratum: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 76.
11. R. S. Averback and T. Diaz de la Rubia, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenfest and F. Spaepen (Academic Press, New York, 1998), Vol. 51, pp. 281–402.
12. R. S. Averback, *J. Nucl. Mat.* **216**, 49 (1994).

13. K. Nordlund, L. Wei, Y. Zhong, and R. S. Averback, Phys. Rev. B (Rapid Comm.) **57**, 13965 (1998).
14. R. C. Birtcher and S. E. Donnelly, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **148**, 194 (1999).
15. K. Nordlund, J. Tarus, J. Keinonen, S. E. Donnelly, and R. C. Birtcher, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **206**, 189 (2003).
16. R. Behrisch (ed.), *Sputtering by Particle bombardment I* (Springer, Berlin, 1981).
17. T. T. Järvi, J. A. Pakarinen, A. Kuronen, and K. Nordlund, EPL **82**, 26002 (2008).
18. A. Marcus and N. Winograd, Anal. Chem. **78**, 141 (2006).
19. G. Greaves *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 065504 (2013).
20. H. M. Urbassek, R. M. Bradley, M. L. Nietiadi, and W. Möller, Phys. Rev. B **91**, 165418 (2015).
21. X. Huang *et al.*, International Electron Devices Meeting Technical Digest 67 (1999).
22. T. Izumida *et al.*, Jap. J. Appl. Phys. **50**, 04DC15 (2011).
23. K. Nordlund *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 7556 (1998).
24. M. Ghaly, K. Nordlund, and R. S. Averback, Phil. Mag. A **79**, 795 (1999).
25. K. Nordlund, Comput. Mater. Sci. **3**, 448 (1995).

## FORMATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NV CENTERS IN ION-IMPLANTED DIAMOND

V.P. Popov<sup>\*</sup>, V.A. Antonov<sup>\*</sup>, S.N. Podlesnyi<sup>\*</sup>, L.N. Safronov<sup>\*</sup>, I.N. Kupriyanov<sup>#</sup>,  
Yu.N. Pal'yanov<sup>#</sup>, R.A. Babunts<sup>§</sup>, A.N. Anisimov<sup>§</sup>

<sup>\*</sup>*Rhazanov Institute of Semiconductor Physic, SB RAS, Novosibirsk, Russia, popov@isp.nsc.ru*

<sup>#</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>§</sup>*Lofte Institute, St Petersburg, Russia*

Due to the large relaxation time of spin states for electrons and nuclei at room temperature, NV centers have been potentially considered as the most prospective platform for implementation of quantum information processes (QIP) in solid state devices. Electronic and optical properties of NV centers depend on elastic, electric and magnetic fields, allowing fabrication of stable, high sensitive sensors for these fields [1]. Individual NV centers, located at the spearhead of the cantilever, could provide measurement of electric and magnetic fields with atomic resolution. Magnetic dipole interaction between closely spaced NV centers implements them entangled quantum state in the QIP and the nuclear spin of the nucleus of nitrogen atom allows to record and store the quantum information in dynamic quantum memory cell. Required properties of NV centers are observed only in the negative charge state (NV<sup>-</sup>), which is realized in the bulk diamond at the certain concentration of nitrogen atoms in the lattice sites or inside the charge space away from the surface where they are neutral due to Fermi level pinning, but in the experiments the concentration is much lower than in theory [2]. The aim of this work was the search for the processes enabling to form NV-centers inside the local volume of semiconductor Ib and IIa type synthetic diamond (111) plates. Few tens nanometer thick layers of diamond with NV<sup>-</sup> center density  $(1-1000) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  were created using H<sup>+</sup> RT and N<sup>+</sup> hot (at 450°C to avoid graphitization) ion implantation and annealing at high pressure-temperature (HPHT: 4-8 GPa, 1200-1600°C), or in a vacuum (VPHT).

Traditional method to form NV color centers is based on vacancy generation in diamond of Ib type during few MeV electron irradiation and subsequent annealing at 750-1150°C. But it allows only homogeneous formation of NV centers in bulk crystals due to very low cross section for Frenkel pair's generation and huge projectile range of the electrons in diamond. Ion implantation of nitrogen in high purity diamond of IIa type can be used to form NV centers locally but N<sup>+</sup> ions generate highly disordered peaks of displaced carbon atoms, that leads to complicated procedure to avoid residual defect generation, which disturb the optical properties of the centers [3]. Hydrogen molecular ions H<sub>2</sub><sup>+</sup> (or protons H<sup>+</sup> with tens keV of energy due to molecule dissociation at the entrance in diamond) generate according to SRIM

simulation preferentially only few Frenkel pairs with pure yield of only 1-2 vacancies per proton. These results are confirmed by comparison of absorption and photoluminescence (PL) spectra from electron and hydrogen irradiated samples of Ib and IIa types on Figures 1, 2.

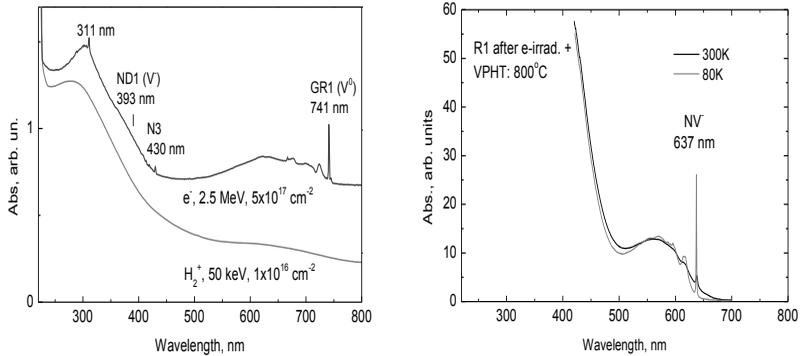


Figure 1. Absorption spectra before (a) and after (b) VPHT annealing for electron and hydrogen molecule ion irradiated (111) diamond plates of Ib type

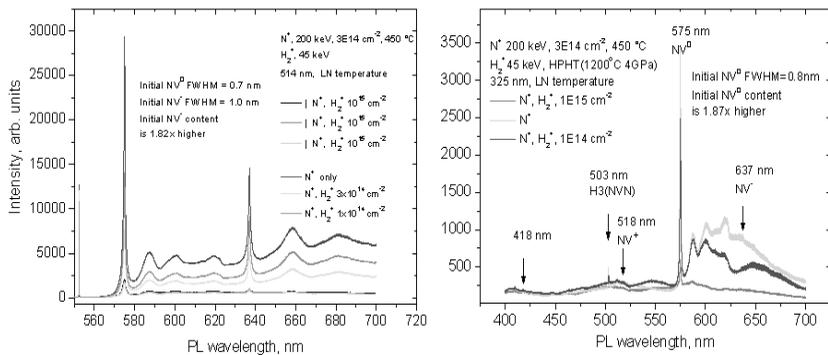


Figure 2 PL spectra for hydrogen molecule irradiated (111) diamond plates of IIa type with 300 nm doped by implanted nitrogen layer with the same concentration as in type Ib after hPHT annealing at 514.5 nm (a) and 325 nm (b) laser excitation

A locality of NV center formation by hydrogen irradiation can be provided by lithographic mask. Stainless steel foil was used in this work as a mask for 25-50 keV  $H_2^+$  ions

to prove that the diffusion processes during annealing procedures provide the locality  $<2 \mu\text{m}$  even for temperature as high as  $1200^\circ\text{C}$  (Fig.3). Figure 3 shows the results of scanning electron microscopy (SEM) which is sensitive to work function of electrons at the diamond surface and confocal laser microscopy (CLM) measurements of PL intensity map of NV<sup>-</sup> centers in the spectral range 631-637 nm at laser excitation length 514.5 nm. Higher intensity on the SEM picture corresponds to the lower work function of electrons at the diamond surface. The chip at the upper left angle was introduced during HPHT annealing (Fig.3).

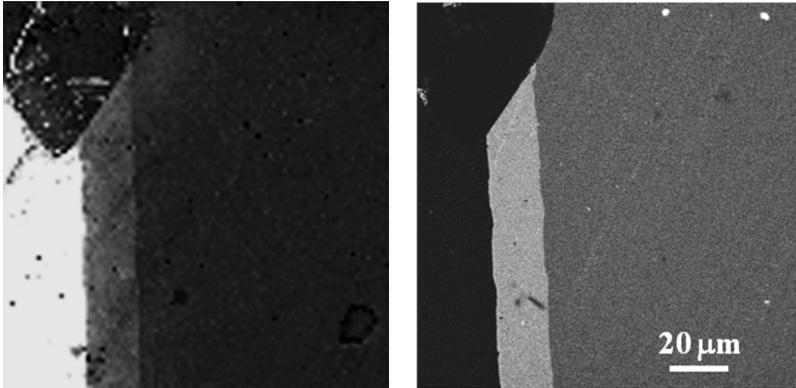


Figure 3 SEM micrograph (a) and CLM PL intensity map of NV<sup>-</sup> centers (b) in 631-637 nm spectral range after HPHT annealing ( $1200^\circ\text{C}$ , 5 GPa) for hydrogen irradiated (111) plate of Ib type diamond with 32 keV  $\text{H}_2^+$  ion fluences from left to right: 0; 0.8;  $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Thin layer nitrogen doped IIa samples ( $<300 \text{ nm}$ ) didn't show any difference in PL spectra with bulk doped Ib diamond excluding weak line of N3, H3 (NVN), NV<sup>+</sup> and other deep centers visible at UV laser excitation (325 nm) [4]. Single phonon mechanism for NV<sup>-</sup> center's ionization is realized under such excitation, which leads to the reaction  $\text{NV}^- (\text{uv}) \rightarrow \text{NV}^0 + e^-$ , resulting in its neutral state NV<sup>0</sup> in difference with green laser excitation at 514 nm, where the ground spin triplet state ( $S = 1$ ) is filled by electrons with spin  $m_s = 0$ . Life time and recombination kinetics of NV<sup>-</sup> centers are complicated by the existence of singlet state for these centers, and recombination through its with IR photon emission to polarization in ground triplet state with  $S=0$  [4]. The dependences of the optical properties of NV center's luminosity on  $\text{H}_2^+$  ion fluence  $\Phi$  are presented on the Figure 4. After irradiation by hydrogen

molecule fluences  $\Phi < 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (threshold for graphitization at thermal annealing [5]) we observed on the Figure 2 the same lines of NV centers on PL spectra as in the Figure 1.

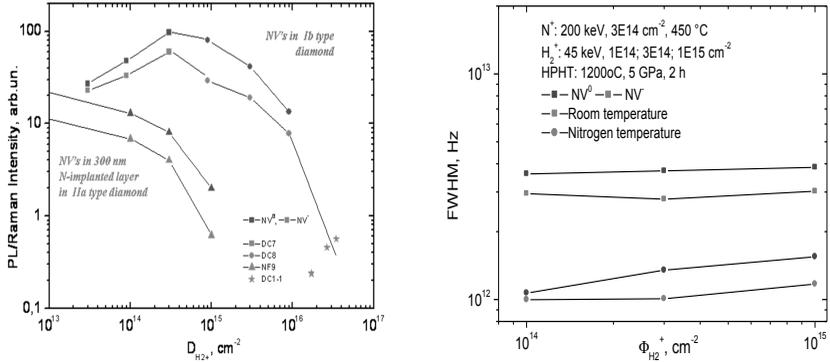


Figure 4. Dependences of PL intensity (a) and full width at half maximum (b) for NV-center lines on the fluence of hydrogen molecule irradiation of (111) diamond plates of Ib (a,b) and Ila (b) type after HPHT annealing at 514.5 nm laser excitation.

Hydrogen ion irradiation of thin layer doped Ila samples leads to the quenching all PL centers, while for bulk doped Ib samples there is a maximum of NV center's luminosity at  $\Phi \sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  up to three order of magnitude decreasing with increasing the fluence (Fig. 4a). Nonmonotonic dependence in the last case is quite different to the case of proton irradiation with 2 MeV energy observed in the work [4]. This difference can be explained by the role of the more dense defects near the end of range for protons outside the doped layer in Ila samples. The weak dependences of line's full width at half maximum (FWHM) for NV centers in hydrogen molecule irradiated (111) diamond plates of Ib and Ila types at both LN and RT measurements evidence confirm that line broadening is mainly due to the electric field of charged impurity donor centers and defects as well as the inhomogeneous stresses and thermal vibration in the diamond lattice. Decreasing impurity and defect concentrations with increasing annealing temperature allows obtaining more narrow lines up to two tens of MHz for single centers and up to few hundred GHz for their ensembles [3]. Our lowest values for FWHM for NV lines in hydrogen irradiated Ib samples were equal to 0.4 THz and 2.0 THz at LN and RT measurements and coincided with the same values for bulk Ib diamond with the

same content of nitrogen (150 ppm) after electron irradiation and annealing, while for Ila samples implanted by nitrogen FWHM were about 1.5 times higher (Fig.2b).

In order to clarify the source of this additional broadening in Ila samples we studied optically detected magnetic resonance (ODMR) in the samples with NV center content of 25 and 2.0 ppm respectively (Fig.5a,b). ODMR spectra can be described by Hamiltonian [6]:

$$H = D [S_z^2 - S(S+1)/3] + \gamma [\mathbf{B} + \mathbf{b}(t)] \cdot \mathbf{S} + E(S_x^2 - S_y^2),$$

where:  $D/h = 2870$  MHz is hyperfine splitting of ground state due to spin-spin interaction;  $\mathbf{S}$  is the  $S = 1$  Pauli dimensionless electron spin operator for NV-center;  $E/h$  is a value of elastic splitting;  $\gamma = g\mu_B$  is a gyromagnetic ratio (production of Lande factor on Bohr magneton);  $\mathbf{B}$  and  $\mathbf{b}(t)$  are constant and reversible magnetic fields, respectively.

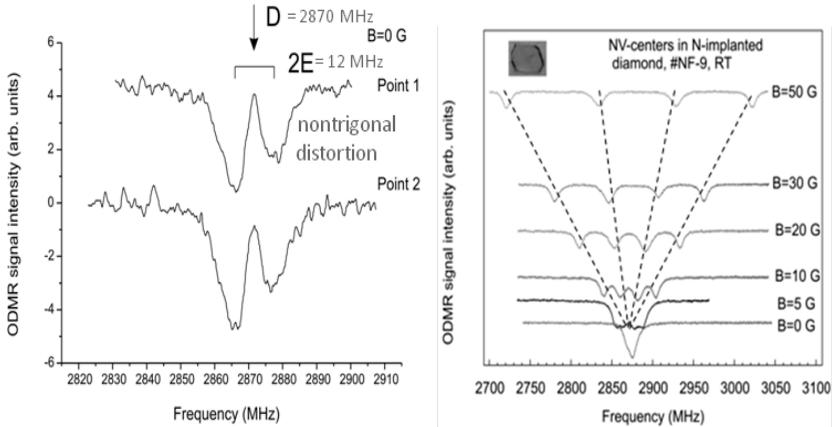


Figure 5 – a) ODMR spectra of NV<sup>-</sup> centers generated by 32 keV H<sub>2</sub><sup>+</sup> ion implantation at fluence  $\Phi = 3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  and HPHT annealing (1200°C, 5 GPa) with elastic splitting of ground states in (111) plates of Ib diamond at zero constant magnetic field; - b) the same, but for Ila sample with 300 nm nitrogen doped layer at different magnetic field perpendicular to the (111) plate surface.

For the Ib sample with bulk nitrogen doping there is a hyperfine splitting of ground state with spin transition between states with  $m_s=0$  and  $m_s=\pm 1$  at MW field frequency  $\nu = 2.872$  GHz with width  $2E = 12.2$  MHz (Fig.5a). The full width  $\Gamma = 6.3$  MHz for each splitted ODMR deeps is a sum of hyperfine splitting (3.1 MHz) and reverse effective time of spin-lattice relaxation time  $1/\pi T_2^*$  [6]. It is equal to 3.2 MHz or  $T_2^* = 100$  ns, respectively. Only

single degenerated peak at  $\nu = 2.878$  GHz and  $B = 0$  G is observed for thin layer doped IIa sample (Fig.4b). An absence of elastic splitting in this case is the evidence of elastic stress relaxation. Effective transverse spin-relaxation time  $T_2^*$  can be estimate as  $T_2^* = 1/(\pi\Gamma)$ . The higher full width  $\Gamma = 12$  MHz for this ODMR line the lower effective spin-lattice decoherence time  $T_2^* \approx 50$  ns. The lower value also correlates with higher FWHM of PL line of NV<sup>-</sup> centers for this sample.

The width of PL and ODMR lines depends on the probability to find analogical or other charged centers with content [C] in neighborhood on the distance  $r$  and determines as  $\exp(-4/3\pi[C]R^3) = 1/2$ . Then the distance  $R$  is equal to  $R \approx 0.55([C])^{-1/3}$ . It means, that for donor nitrogen atoms content  $[C_{N_s}] \sim 150$  ppm, the distance between them is  $R_{N_s} = 1.8$  nm. The distance  $R_{NV}$  between NV centers is  $R_{NV} = 8$  nm for  $[C_{NV}] = 2$  ppm.

The width  $\Gamma = 12$  MHz for ODMR lines allows to determine the contribution of different factors in cross-sectional spin-lattice relaxation time  $T_2$ . This time is lower than longitudinal time  $T_1$ , which depends on dipole-dipole interaction between NV<sup>-</sup> centers and impurity atoms  $N_s$  as [7,8] :  $T_{NV} \simeq 1/[(g_s\mu_B)^2 C_{NV}] = 700$  ns и  $T_{NV} \simeq 1/[(g_s\mu_B)^2 C_{N_s}] = 200$  ns, respectively. Experimental time  $T_2^* = 100$  ns is a typical for HPHT synthetic diamonds with natural isotopic content and  $[C_{N_s}] \sim 100$  ppm [8]. It means, that for Ib type sample the spin-lattice relaxation time  $T_1$  is determined only by donor nitrogen atoms, while in thin layer doped sample IIa decoherence time  $T_2^*$  is two times lower due to the residual defects after hot nitrogen implantation and HPHT annealing.

The dependence of ODMR spectra on the direction and value of magnetic field allows to investigate preferential orientation of NV centers in the samples among four different  $\langle 111 \rangle$  directions. Two outside left and right lines correspond to NV<sup>-</sup> centers with parallel and antiparallel orientation respective to magnetic field and perpendicular to the (111) surface, while two inner lines are due to three other orientations with the angle  $70.4^\circ$  to the (111) surface (Fig.5b). Modeling of these intensities shows, that observed peaks correspond to about preferential ( $\sim 45\%$ ) direction of NV center axis's perpendicular to the surface instead of 25% for isotropic distribution. The part of 45% corresponds to the value of uniaxial tensile stress  $\varepsilon = +0.9\%$  in the similar layer with implanted nitrogen atoms [9]. But the known dependence  $dD/dP \sim 15$  MHz/GPa also gives an estimation of elastic strain in thin layer with NV centers as  $\varepsilon = P/(3K) = +0.03\%$ , where  $K = 678$  GPa is bulk elastic module for diamond [10]. This value  $\varepsilon$  is one order of magnitude lower (after correction to the uniaxial tensile

strain), than the same for Ib sample with bulk doping. The higher level of strain in the last case can lead to the higher level of NV center orientation for bulk doped samples.

Such diamond structures with control of NV center orientation, and where life time and transverse spin decoherentization time depends only on the nitrogen concentration, are needed for photonic crystal, microresonators and quantum registers in the future QIP technologies.

1. John Walker. Rep. Prog. Phys. 42 (1979) 1605.
2. D. Antonov, T. Haußermann, A. Aird, J. Wrachtrup. Statistical investigations on nitrogen-vacancy center creation. Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 012105.
3. T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Markham, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, et al. Phys. Rev. B 88 (2013) 075206.
4. D. Gatto Monticone, F. Quercioli, R. Mercatelli, S. Soria, S. Borini, T. Poli, M. Vannoni, E. Vittone, and P. Olivero. Phys. Rev. B 88 (2013) 155201.
5. V.P. Popov, L.N. Safronov, O.V. Naumova, D.V. Nikolaev, I.V. Kupriyanov, Yu.N. Palyanov. Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B 282 (2012) 100.
6. T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Teraji, K. Watanabe, S. Koizumi, T. Umeda, L.P. McGuinness, C. Müller, B. Naydenov, et al. Phys.Rev. B 90 (2014) 081117(R).
7. L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques. Rep. Prog. Phys. 77 (2014) 056503;
8. N. Bar-Gill, L. M. Pham, A. Jarmola, D. Budker, R. L. Walsworth, Nat. Commun. 4 (2013) 1743.
9. T. Karin, R. Barbour, C. Santori, Y. Yamamoto, Y. Hirayama, K.-M.C. Fu. Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 053106.
10. M. Doherty, V.V. Struzhkin, D.A. Simpson, L.P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T.J. Karle, R.J. Hemley, L.C.L. Hollenberg, S. Prawer. Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 047601.

## MODIFICATION OF CERAMIC MATERIAL SURFACES UNDER ION IRRADIATION

A. Debelle<sup>1</sup>, N. Mejai<sup>1</sup>, D. Bachiller-Perea<sup>1</sup>, J. Channagiri<sup>2</sup>, A. Boulle<sup>2</sup>, S. Pellegrino<sup>3</sup>,  
L. Thomé<sup>1</sup>, G. Sattonnay<sup>1</sup>, F. Garrido<sup>1</sup>, D. Gosset<sup>4</sup> and A. Declémy<sup>5</sup>

<sup>1</sup>*CSNSM, Univ. Paris-Sud, CNRS/IN2P3, Bat. 108, 91405 Orsay Cedex, France*

<sup>2</sup>*SPCTS, CNRS UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis,  
87068 Limoges, France*

<sup>3</sup>*CEA, DEN, SRMP, Laboratoire JANNuS, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>4</sup>*CEA-Saclay, DEN-DMN-SRMA-LA2M, LRC CARMEN, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>5</sup>*Institut P' – DP2M, Univ. Poitiers – ENSMA, SP2MI, Téléport 2, Bd Marie et Pierre Curie,  
BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France*

Ion beams are currently used in many fields of materials science and engineering. Two examples are particularly illustrative of their high usefulness: (i) ion implantation is a technique that has become an attractive way of controlled local dopant introduction in many materials, especially in semiconductors [1]; (ii) ion irradiation is used as a tool to simulate, in a controlled way, various radiation environments such as those encountered in, e.g., space [2] or nuclear power plants [3]. Consequently, a very large number of studies devoted to the behavior of materials subjected to ion irradiation have been carried out during the last five decades. One of the main objectives of these works lies in the understanding of the (micro-)structural changes that take place during this severe out-of-equilibrium process.

In the present work, we present several examples of materials modifications under ion irradiation in the nuclear energy-loss regime, *i.e.* using ions with hundreds keV or a few MeV. In this case, mainly ballistic defects are created owing to elastic interactions between projectiles and screened-nuclei target; furthermore, only a shallow layer (namely from a few tens of nanometers to a few microns) at the specimen surface is altered by the irradiation process. We address ceramic materials for microelectronic and/or nuclear applications, and we show three distinct behaviors: a microstructural modification process with retention of the initial crystalline structure in the case of cubic zirconia (c-ZrO<sub>2</sub>), a crystalline-to-crystalline phase change in gadolinium oxide (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and an amorphization phenomenon in silicon carbide (SiC). For this purpose, we use principally two characterization techniques, Rutherford backscattering spectrometry in the channeling mode (RBS/C) and high-resolution X-ray diffraction (HRXRD).

## **I. Cubic zirconia: a highly radiation-resistant material**

Yttria-stabilized cubic zirconia (YSZ or c-ZrO<sub>2</sub>) is considered as a potential inert matrix for the transmutation of minor actinides in nuclear reactors. In such an environment, this material will be submitted to various harsh irradiation sources (e.g. fission fragments, neutrons, alpha recoils). Thus, the knowledge and the understanding of its behaviour under ion irradiation are mandatory issues.

In the present work, we studied the microstructural changes occurring in c-ZrO<sub>2</sub> under 4-MeV Au<sup>2+</sup> irradiation at room temperature (RT) in a broad fluence range, from 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> to 2x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. For this purpose, we combined RBS/C, HRXRD and transmission electron microscopy (TEM) to get a comprehensive overview of this material under irradiation.

Results show that c-ZrO<sub>2</sub> exhibits a multi-step damage build-up, each step being characterized by characteristic features such as strain ( $\epsilon_N$ ) and disorder ( $f_D$ ) levels corresponding to a given type of predominant defects (see Fig.1) [4-5]. For instance, in the first step, small interstitial-type defect clusters are preferentially formed and induce a significant elastic strain; these clusters turn into dislocation loops in the second step, leading to strain relaxation but considerable increase in disorder level, and eventually a network of tangled dislocations is observed at the end of this step. A third step also takes place at higher fluence but it depends on the nature of the irradiation particle. When no specific ion (such as Cs or noble gas) is used, a specific microstructure revealing an apparent, partial recovery of damage is observed. In conclusion, c-ZrO<sub>2</sub> accommodates the radiation damage by undergoing microstructural transformations that allow maintaining the long range order, thus its initial crystalline structure.

## **II. Gadolinium oxide: ion-beam-induced phase transformation**

Gd has a very large thermal-neutron absorption cross section and it is an excellent “burnable poison” which is added as gadolinium oxide (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles to the UO<sub>2</sub> nuclear fuel in some nuclear reactors. Also, through its luminescence property, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be used as neutron flux diagnosis in future fusion reactors. In both situations, this material must face ion irradiation, and it is important to know and understand how it behaves under such harsh conditions.

In the present work, we studied thin epitaxial cubic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers deposited on a silicon substrate and irradiated with 4-MeV Au<sup>2+</sup> irradiation at RT in a broad fluence range, from 2.5x10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> to 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. We used RBS/C and glancing-incidence (GI) XRD to characterize the irradiation-induced structural transformation.

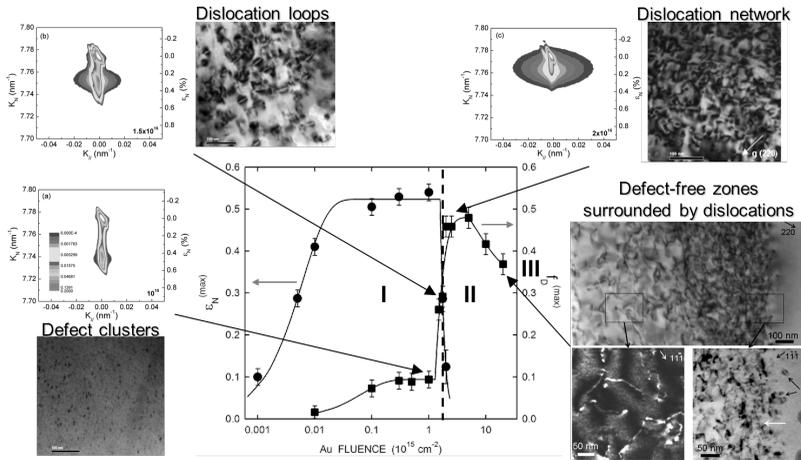


Fig.1: Strain ( $\epsilon_N$ ) and disorder ( $f_D$ ) levels in c-ZrO<sub>2</sub> submitted to 4-MeV Au<sup>2+</sup> ion irradiation. Three steps in the damage build-up are identified. In step I, a low  $f_D$  but a high  $\epsilon_N$  are measured, consistent with the presence of small defect clusters; in step II,  $\epsilon_N$  is mostly relieved while  $f_D$  increases owing to the development of dislocation loops that eventually form a network of tangled dislocations; in step III, a decrease of  $f_D$  is noticed and ascribed to dislocation reorganization into dislocation lines that are efficient defect traps.

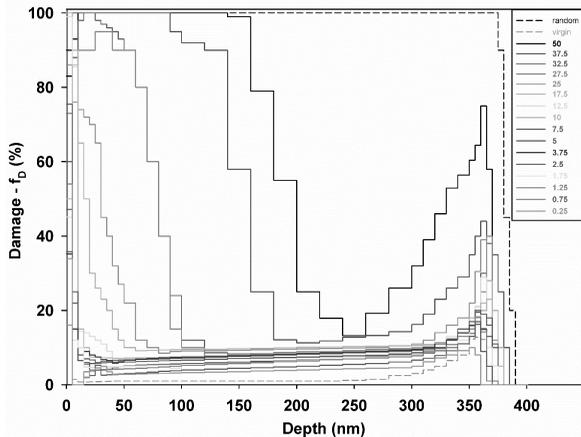


Fig.2: Damage depth profiles ( $f_D$ ) in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers submitted to 4-MeV Au<sup>2+</sup> ion irradiation (fluences are given in  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). Three zones can be observed: zone I which starts at the surface and progresses inwards with the fluence, experiences a cubic-to-monoclinic phase change; zone II, beyond zone I, which is almost defect-free; zone III, which is disturbed due to irradiation and to the presence of initial defects.

Damage depth profiles (see Fig.2) derived from the simulation of the RBS/C spectra clearly show that at the sample surface, a significant disorder appears under ion irradiation, while the backside of the layer remains almost defect-free (except at the interface with Si). Disorder level reaches 100% at  $3.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  over a  $\sim 150 \text{ nm}$  thickness. This result actually indicates, as illustrated in Fig.3 which presents GIXRD measurements, that a phase change from cubic to monoclinic occurred during irradiation (as already observed in other rare-earth oxides [6-7]). The monoclinic phase is not thermodynamically stable under ambient conditions, but it is here stabilized. Moreover, the thickness of the monoclinic layer increases with increasing fluence, starting from the surface – where the energy-loss is not maximum - and consuming the cubic structure (see Fig.2).

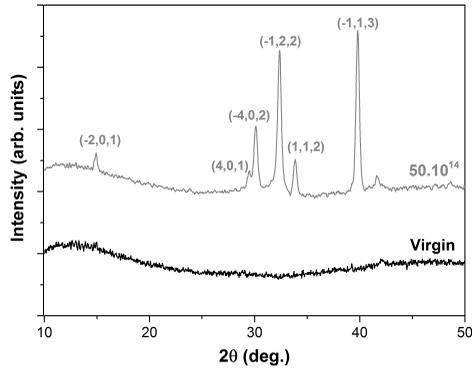


Fig.3: GIXRD patterns, recorded at  $4^\circ$ , of a virgin and an irradiated  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  layer. For the former, no peak of the cubic structure is observed (owing to the epitaxial structure), whereas for the latter multiple peaks corresponding to the monoclinic structure are visible.

### III. Silicon carbide: amorphization and recrystallization under ion irradiation

Silicon carbide (SiC) has been attracting an increasing interest owing to many outstanding physical and chemical properties that make it a prominent candidate material for many applications, for instance in extreme environments such as structural components in fission and fusion reactors [8] or for microelectronics devices [9]. For these applications, SiC will be subjected to ion irradiation, either during its lifetime (for instance in a nuclear reactor) or during its synthesis (namely during the ion beam doping process). Therefore, a comprehensive understanding of its behaviour under ion irradiation appears as a major fundamental issue. This statement is strengthened by the fact that in this material more than in others, irradiation defects exhibit a subtle behaviour where defect creation and annihilation rates intimately depend on the irradiation conditions and especially on the energy loss regime.

In the present work, we studied 3C-SiC single-crystals irradiated with 100 keV Fe<sup>+</sup> ions at RT in the 4x10<sup>13</sup> - 4x10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> fluence range. We used RBS/C and HRXRD to correlate disorder and strain levels during the whole damaging process; TEM analysis was also conducted on crystals irradiated at the highest fluence.

RBS/C allowed obtaining the disorder depth distributions in the irradiated SiC crystals. Following the disorder at the damage peak, we obtained the disordering kinetics presented in Fig.4 (left-hand side) [10]. Full disorder is rapidly reached, at a fraction of displacement per atom (dpa). The TEM micrograph recorded at the highest fluence indicates that an amorphization took place. Concomitantly, an elastic strain develops upon irradiation, and it reaches a huge value of ~7% before full amorphization is completed (Fig.4, right-hand side).

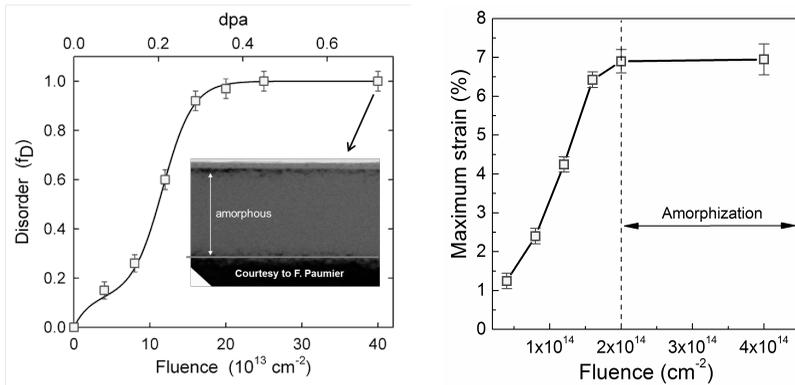


Fig.4: Disorder (left) and strain (right) build-up in 3C-SiC crystals irradiated with 100-keV Fe<sup>+</sup> ions at RT. A TEM image recorded at the highest fluence, where full disorder is measured, clearly shows the amorphous structure of the irradiated layer.

1. M. Schulz, Appl. Phys. 4 (1974) 91.
2. C. Davoisne, H. Leroux, M. Frère, J. Gimblot, L. Gengembre, Z. Djouadi, V. Ferreiro, L. d'Hendecourt and A. Jones, Astronomy & Astrophysics 482 (2008) 541.
3. L. Thomé, J. Jagielski and F. Garrido, Europhys. Lett. 47 (1999) 203.
4. A. Debelle, J. Channagiri, L. Thomé, B. Décamps, A. Boulle, S. Moll, F. Garrido, M. Behar, J. Jagielski, J. Appl. Phys 115 (2014) 183504.
5. A. Debelle, S. Moll, B. Décamps, A. Declémy, L. Thomé, G. Sattonnay, F. Garrido, I. Jozwik, J. Jagielski, Scripta Mater. 63 (2010) 665.
6. M. Tang, P. Lu, J. A. Valdez, K. E. Sickafus, J. Appl. Phys. 99 (2006) 063514.
7. M. Tang, J. A. Valdez, K. E. Sickafus, P. Lu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 151907.
8. Y. Katoh, L. L. Snead, I. Szlufarska, W. J. Weber, Current Opinion in Solid State and Materials Science 16 (2012) 143-152.
9. C. Raynaud, J. Non-Cryst. Solids 280 (2000) 1.
10. A. Debelle, L. Thomé, D. Dompont, A. Boulle, F. Garrido, J. Jagielski, D. Chaussende, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 455408.

## **ВЗРЫВОЭМИССИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА КОНТАКТЕ ПЛАЗМА-МЕТАЛЛ. ФИЗИКА И ПРИЛОЖЕНИЯ**

### **“EXPLOSIVE EMISSION” PHENOMENA ON THE PLASMA-METAL INTERFACE. PHYSICS AND APPLICATIONS**

И.А. Коссий  
I.A.Kossyi

*Институт Общей Физики им. А.М.Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, Москва, Россия,  
119991, Email:kossyi@fpl.gpi.ru*

*Prokhorov General Physics Institute of RAS, Vavilov Street 38, Moscow, Russia,  
119991, Email:kossyi@fpl.gpi.ru*

“Explosive emission” phenomena developing on the plasma-metal interface - its fundamental properties and possible area of applications - are discussing. Best of all are detailed new (unpublished) results concerning to the explosive emission microplasma generation in a free space at an atmospheric pressure air. Adequate consideration has been given for such an application of metal surface treatment by means of high-pressure discharge plasma as “multipactor” prevention on a communication satellite borne equipment.

Взаимодействие плазмы с поверхностью – одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений физики низкотемпературной плазмы как в связи с фундаментальными проблемами, относящимся к природе процессов, развивающихся на контакте плазма – твёрдое тело, так и с прикладными задачами, представляющими интерес для современной техники и технологии [1].

К задачам, имеющим прикладную значимость, можно отнести проблемы активации поверхности, её травление, наработку наноструктур, плазменный катализ, плазменную медицину и др. (см. [2]).

Анализируя полученный к настоящему времени теоретический и экспериментальный материал, следует признать, что при обилии исследований, относящихся к условно «мягкому» воздействию плазмы на металлическую поверхность [2], весьма незначительное число работ посвящено столь интересному и способному быть использованным в ряде важных приложений явлению, как микровзрывы на поверхности входящего в контакт с плазмой металлического образца. Формирование микровзрывов в исследованиях последних лет часто связывается с взрывными электронно-эмиссионными процессами, обнаружению и исследованию которых в вакуумных диодах посвящены работы Г.А.Месяца с коллегами [3,4]. Эксперименты авторов этих работ

продемонстрировали, что в условиях глубокого вакуума в диодах при среднем электрическом поле  $E \approx 10^6$  В/см отдельные микроострия на поверхности становятся источниками автоэлектронной эмиссии, перегружающей острия и приводящей к их взрыву с прямой трансформацией твёрдой фазы в плазменную. Эмиссионная способность острия, трансформированного на «кончике» в плазму, существенным образом превосходит эмиссионную способность исходного острия. При этом с точки зрения электронной эмиссии процесс носит характер «автотермоэмиссионного» и по динамике электронной эмиссии, а также динамике плазмообразования и оптического излучения проявляется, как микровзрыв. Такого рода катодные микровзрывы получили название «взрывной электронной эмиссии» (ВЭЭ).

Взрывоэмиссионные процессы, описанные и исследованные в вакуумных диодах [3,4], лежат в основе и микровзрывов на металлических электродах, входящих в контакт с заранее созданной различными методами плазмой, обладающей достаточно высокой концентрацией электронов и электронной температурой. При этом электрод может находиться под некоторым приложенным извне напряжением, либо быть изолированным (обладая «плавающим» потенциалом).

Именно взрывоэмиссионный механизм по сложившимся представлениям является определяющим при возникновении так называемых «униполярных» дуг на контактирующих с плотной и горячей плазмой лимитерах в замкнутых магнитных ловушках [5]. Экспериментальные данные, полученные на токамаках и стеллараторах, показали, что униполярные дуги являются местом микровзрывов, приводящих к прямой трансформации кончика металлического острия в плазму, к расплавлению поверхности, прилегающей к острию и к образованию новых микрократеров и микроострий.

Процессам микровзрывов на контакте плазма-электрод посвящён цикл работ, в которых взрывоэмиссионные явления были обнаружены и исследованы при взаимодействии бесстолкновительной плазмы микроволновых разрядов и скользящих поверхностных разрядов низкого давления с погруженными в неё электродами (см. [6-9]). В экспериментах было установлено, что характерное время возникавших на контактах плазма-электрод микровзрывов  $\tau_s$  составляло  $\sim 1 - 10$  мкс. Размеры локального поражения, оказались при этом порядка 10-30 мкм. Плотность тока, проходящего через микроострие на автотермоэмиссионной стадии:

$$j_s \approx J_s/a^2 \sim 10^7-10^8 \text{ А/см}^2 \quad (1)$$

При плотности тока  $j_s \approx 10^8$  А/см<sup>2</sup>, приняв проводимость  $\sigma \approx 10^{17}$  с<sup>-1</sup> (проводимость твёрдого железа), получаем плотность энерговыделения  $w \approx 10^5$  Дж см<sup>-3</sup>, что много

больше энергии сублимации алюминия. Более того, как легко видеть, энергия, приходящаяся на один атом, составляет несколько электрон-вольт:

$$\varepsilon_0 = w/n_a \approx j_s^2 \tau_s / \sigma n_a \approx 4 \text{ эВ}, \quad (2)$$

где  $n_a$  – концентрация атомов в твёрдом теле ( $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). Столь значительная величина  $\varepsilon_0$  означает, что вещество взрыва выделяется в виде плазмы, практически полностью ионизованной.

Следует также отметить работы [10-12], в которых бесстолкновительная электроразрядная плазма использовалась для возбуждения взрыво-эмиссионных явлений на металлических поверхностях, покрытых диэлектрической плёнкой. Наличие такого рода плёнки приводит, как показано в [10-12], к существенному снижению порогов формирования микровзрывов по величине электронной температуры и концентрации плазмы, в которую погружаются исследуемые электроды. Эксперименты, проведённые в [10-12], продемонстрировали, что после взаимодействия с бесстолкновительной плазмой, создаваемой коаксиальным плазмотроном, поверхность металлического образца оказывается испещрённой множеством микрократеров и микроострий. Модифицированная таким образом поверхность обладает повышенной твёрдостью.

Анализируя работы, посвящённые проблеме взрыво-эмиссионного плазмообразования на контакте плазма-металл, отметим, что практически все они выполнены с использованием в качестве форплазмы **газовых разрядов низкого давления**, в которых при относительно несложных ухищрениях достижимы приэлектродные квазистационарные электрические поля, необходимые для инициации микровзрывов.

Получение условий, обеспечивающих развитие микровзрывов на металлической поверхности, при использовании **газовых** разрядов высокого (вплоть до атмосферного) давления – задача весьма сложная из-за проблем с генерацией в этих условиях высокотемпературной плотной плазмы, а также подавления нелинейных процессов, приводящих к появлению надтепловых «хвостов» энергичных электронов.

Для возбуждения микровзрывов плазмой атмосферного давления в недавно опубликованной работе [13] использован микроволновый капиллярный факел, схема которого разработана и реализована в ИОФ РАН [14]. В основу плазмотрона положена обнаруженная и исследованная в [15-18] присущая микроволновому диапазону особенность ионизационно-перегревной неустойчивости несамостоятельного разряда в существенно подпороговых полях, заключающаяся в достижении сильно нелинейной стадии, на которой разряд представляет собой вытянутые вдоль вектора микроволнового поля «нити» («каналы»), отличающиеся чрезвычайно высокими газовой температурой

( $T \sim 6000$  К), концентрацией электронов ( $n_e \sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) и плотностью энерговыделения ( $W \sim 10^3$ - $10^4$  Дж/см<sup>3</sup>). По этим параметрам даже при относительно малых энергиях микроволнового импульса достигаются значения, рекордные для газоразрядной физики в целом [15, 16].

Использование капиллярного микроволнового плазмотрона, генерирующего разрядную плазменную «нить», позволило реализовать условия, приводящие к инициации микровзрывов на входящей в контакт с «нитью» металлической поверхности. Описанный в статье эксперимент можно рассматривать, как одну из первых реализаций взрывомиссионных явлений на контакте плазма-металл, возникающих в воздушной среде атмосферного давления.

Подвергнутая облучению микроволновым капиллярным плазмотроном исходно гладкая металлическая поверхность характеризуется образованием микрорельефа, представляющего собой чередование микровыступов и «микрократеров» с характерными размерами порядка десятков микрон. Возможность создания такого рода шероховатости практически на всех металлических поверхностях в условиях свободного пространства (в естественных воздушных атмосферных условиях), не требующих специальных вакуумируемых камер, может оказаться чрезвычайно полезной и востребованной для ряда технологий, направленных, в частности, на повышение прочностных характеристик металлических деталей, изменения их вторичноэмиссионных и оптических свойств и т.д.

- [1] Liberman M A and Lichtenberg A J 2005 Principles of Plasma Discharges and Material Processing 2<sup>nd</sup> end (New York: Wiley-Interscience)
- [2] Journal of Physics D: Applied Physics, v. 47, №22, 2014, Special Issue on Fundamentals of Plasma-Surface Interaction.
- [3] Королёв Ю.Д., Месяц Г.А. Автоэмиссионные и взрывные процессы в газовых разрядах // Новосибирск: Наука, 1982, 256 с.
- [4] Месяц Г.А., Проскурковский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. Новосибирск: Наука, 1984, 256 с.
- [5] Robson A.E., Toneman P.S. Arc on Isolated Plate in Plasma // *Proc. Phys. Soc.* 1959. Vol. 73, pt 3, N 471, pp. 598-514.
- [6] А.М.Анпилов, Н.К.Бережецкая, С.И.Грицинин, А.А.Дорофеюк, В.А.Копьёв, И.А.Косский, Г.С.Лукьянчиков, П.О.Никурадзе. Экспериментальное исследование плазменно-факельного преобразования СВЧ-энергии в сантиметровом диапазоне длин волн // *Труды ИОФАН*, т. 16 «Генерация нелинейных волн и квазистационарных токов в плазме», 1988, Москва: Наука, сс. 16-45.
- [7] А.М.Анпилов, Н.К.Бережецкая, В.А.Копьёв, И.А.Косский, Н.И.Малых, Дж. Матосян, Сантос Рамиро Майорга. Взрывомиссионный источник углеродной плазмы // *Физика Плазмы*, 1997, т. 23, № 5, сс. 454-460.
- [8] Н.К.Бережецкая, В.А.Копьёв, И.А.Косский, Н.И.Кутузов, Б.М.Тиит. Взрывомиссионные явления на границе металл-горячая плазма // *ЖТФ*, 1991, т. 61, вып. 2, сс. 179-184.
- [9] В.А.Копьёв. Дугообразование на поверхности проводника, взаимодействующего с плазмой СВЧ-разряда // *Диссертация*, Москва, ИОФ АН, 1997.
- [10] V.A.Ivanov, M.E.Konyzhev, L.I.Kuksenova, V.G.Lapteva, A.S.Sakharov, A.A.Dorofeyuk, T.I.Kamolova, S.N.Satunin and A.A.Letunov. Effect of Microplasma Discharges on Aluminum Surfaces // *Plasma Physics Reports*, 2011, v. 37, № 13, pp. 1230-1235.

- [11] V.A.Ivanov, M.E.Konyzhev, L.I.Kuksenova, V.G.Lapteva, M.S.Alekseeva, I.A.Khrennikova, A.A.Letunov, A.S.Sakharov, A.A.Dorofeyuk, T.I.Kamolova, and S.N.Satunin. Creation of a Hard Microrelief on a Titanium Surface Processed by Microplasma Discharges with a Current Amplitude of 200 A and Pulse Duration of 20 ms // *Plasma Physics Reports*, 2012, v. 38, № 13, pp. 1105-1112.
- [12] В.А.Иванов, М.Е.Коньжев, С.И.Сатунин, А.А.Дорофеев, Т.И.Камолова, Л.И.Куксенова, В.Г.Лаптева. Упрочнение приповерхностного слоя образцов из конструкционной стали микроплазменными разрядами // *Прикладная Физика*, № 6, 2008, сс. 62-68.
- [13] К.В.Артемов, А.М.Давыдов, В.А.Иванов, И.А.Косый, Г.С.Лукьянчиков, И.В.Моряков. Микроволновый капиллярный факел как средство воздействия на электрофизические характеристики металлической поверхности // *Успехи Прикладной Физики*, 2014, т. 2, № 5, СС. 486-487.
- [14] С.И.Грицинин, П.А.Гущин, А.М.Давыдов, Е.В.Иванов, И.А.Косый. Импульсный микроволновый разряд в капилляре в газе атмосферного давления // *Физика Плазмы*, 2013, т. 39, № 8, сс. 725-732.
- [15] Ким А.В., Фрайман Г.М. О нелинейной стадии ионизационно-перегревной неустойчивости в высокочастотном разряде высокого давления // *Физика Плазмы*, 1983, т. 9, сс. 613-617.
- [16] Аветисов В.Г., Грицинин С.И., Ким А.В., Косый И.А., Костинский А.Ю., Мисакян М.А., Надеждинский А.И., Тарасова Н.М., Хуснутдинов А.Н. Ионизационный коллапс высокочастотной плазменной нити в плотном газе // *Письма в ЖЭТФ*, 1990, т. 51, сс. 306-309.
- [17] Batanov G.M., Gritsinin S.I., Kossyi I.A., Magunov A.N., Silakov V.P., Tarasova N.M. High-Pressure Microwave Discharges // *Plasma Physics and Plasma Electronics*, Ed. L.M.Kovrizhnykh, Commack: Nova Science Publishers, 1983, pp. 241-282.
- [18] Kossyi I.A. Self-non-Self Sustained Microwave Discharge as a New Type of Large-Size Plasma Source // 44<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, Nevada, USA, 2006, Report AIAA – 2006-1457.

# DIFFUSION AND TRAPPING OF Zn VACANCIES AND INTERSTITIALS IN ION IMPLANTED ZnO

A.Yu. Azarov<sup>1</sup>, A.Yu. Kuznetsov<sup>1</sup>, X.L. Du<sup>2</sup>, B.G. Svensson<sup>1</sup> and E.V. Monakhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dep. of Physics, SMN, University of Oslo, PO Box 1048 Blindern, N-0316 Oslo, Norway

<sup>2</sup>Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

e-mail: aazarov@smn.uio.no

ZnO - a wide and direct band gap semiconductor has received a tremendous research interest during the last decade primarily because of numerous promising applications in optoelectronics working in blue and ultraviolet spectral range. However, despite a significant progress on investigation of fundamental properties of ZnO, a lack of understanding and control of intrinsic point defects still limits a progress on ZnO device processing. These defects affect directly or indirectly electronic and optical properties as well as can assist diffusion mechanisms leading to device degradation. In this work we focus on the investigation of energetics and migration kinetics of two point defects of paramount importance in ZnO: Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ) and Zn interstitials ( $Zn_i$ ). In addition, we demonstrate a novel approach to investigate point defect properties by monitoring the thermal evolution of ion-induced defects concurrently with that of residual impurities such as Li.

Here we use a classical and probably one of the most direct approaches to determine defect energetics in solids – via self-diffusion measurements using isotopic tracers. So, the samples were synthesized at

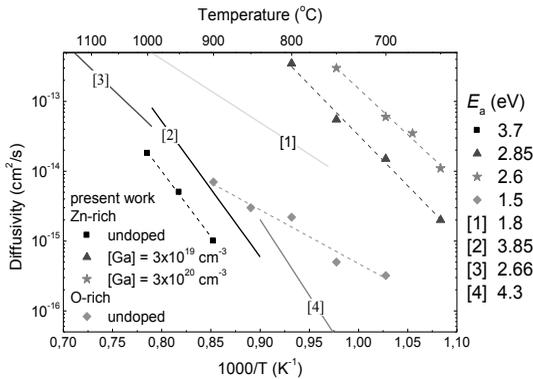


Fig. 1 Arrhenius plots of the extracted Zn self-diffusion constants vs the reciprocal absolute temperature. The data taken from the literature are also shown for comparison. The extracted activation energies are also shown.

600 °C by rf-MBE on c-oriented  $Al_2O_3$  substrates in form of double-films, consisting of the ZnO layer in its natural isotopic form grown on the top of the artificially enriched up to 99.4% with  $^{64}Zn$

layer. In order to vary chemical potential, the samples were grown in two conditions, O-rich or Zn-rich, by changing the rate of the oxygen flow while keeping the zinc supply as well as the plasma power constant. In addition to the undoped samples, a part of the Zn-rich sam-

ples were uniformly *in-situ* doped with Ga which has a donor behavior and, therefore, shifts Fermi level towards the conduction band. Concentration versus depth profiles of Zn isotopes and dopants were measured by Secondary Ion Mass Spectrometry.

The diffusion results in comparison with literature data are summarized in Fig. 1 where obtained activation energies ( $E_a$ ) are also shown. It is clearly seen that both chemical potential and doping level dramatically affect  $E_a$ . Surprisingly enough the determined values of  $E_a$  (1.5-

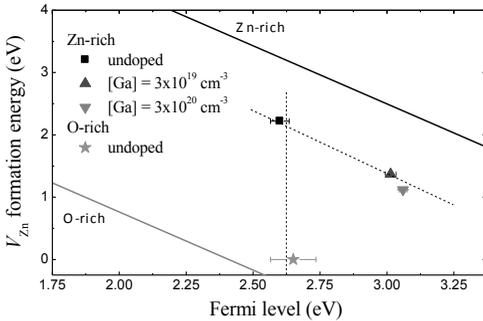


Fig. 2 Formation energy of  $V_{Zn}$  as a function of the Fermi level position for Zn- and O-rich samples (symbols) in comparison with theoretical predictions by A. Janotti and C. G. Van de Walle [5] (solid lines).

responsible for Zn self-diffusion in ZnO [5]. Furthermore, assuming that an upper limit of  $E_{VZn}^m$  to be less or equal to the lowest  $E_a$  as measured in our experiment, i.e. 1.5 eV, that gives a

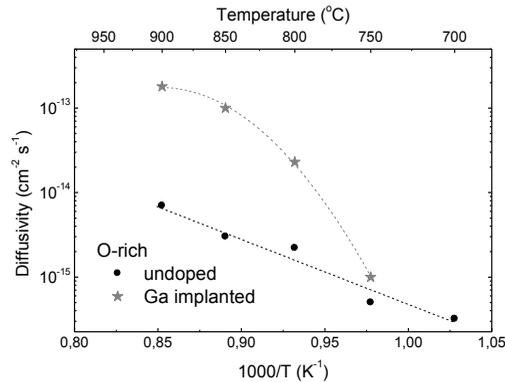


Fig. 3 Arrhenius plots of the extracted Zn self-diffusion constants vs the reciprocal absolute temperature in undoped and Ga implanted O-rich sample.

our results reveal a good agreement with theoretical predictions in terms of the shift when

3.7 eV) are in the similar range as those published in the literature (1.8-4.3 eV), so our results provide an insight into the origin of such puzzling discrepancy. In fact,  $E_a$  for the self-diffusion consists of formation energy ( $E^f$ ) of defect mediating self-diffusion and its migration energy ( $E^m$ ). The tendency obtained here indicates that vacancy mechanism is likely responsible for Zn self-diffusion in ZnO [5].

Furthermore, assuming that an upper limit of  $E_{VZn}^m$  to be less or equal to the lowest  $E_a$  as measured in our experiment, i.e. 1.5 eV, that gives a possibility to “translate” the self-diffusion activation energy into the vacancy formation energy via  $E_{VZn}^f = E_a - E_{VZn}^m$ . The results of such analysis are shown in Fig. 2 where Fermi level position was determined by Hall measurements at room temperature using classical semiconductor physics formalism and Varshni model [6] to calculate temperature variation of the bandgap. It is seen that

switching between Zn-rich and O-rich growth conditions and the change due to the electronic concentration.

The situation becomes more complicated in implantation doped samples. Indeed, Fig. 3 compares diffusivities in the undoped and Ga implanted O-rich samples (the multistep Ga implantation was performed with the energies and doses chosen in such a way to get a uniform Ga concentration of  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  throughout the sample). It is seen that in the implanted sample the Zn self-diffusion does not follow Arrhenius law. Such intriguing behavior can be attributed to the radiation defects produced by Ga ions and multistage annealing processes typically observed in ZnO implanted with heavy species [7].

It has been shown previously that evolution of  $\text{Zn}_i$ 's in ion implanted ZnO can be studied by monitoring the behavior of residual group-Ia impurities, such as Li [8]. Fig. 4(a) shows that a wide Li depletion region formed after annealing of hydrothermally grown ZnO samples

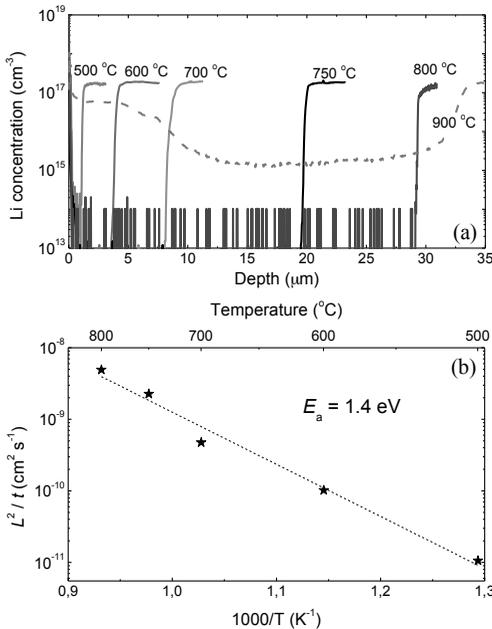


Fig. 4 Li concentration vs depth profiles as measured by SIMS in ZnO implanted with 35 keV B ions to  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and subjected to different anneals for 30 min. Arrhenius plot of the square of the Li depletion width divided by the annealing time.

used for the investigation of  $\text{Zn}_i$  migration. The simple approach shown in Fig. 4(b) revealed an  $E_a$  of  $\text{Zn}_i$  diffusion is  $\sim 1.4 \text{ eV}$ . However, the actual  $\text{Zn}_i$  diffusivity can be considerably

implanted with B ions (note that the projected range of 35 keV B ion is 90 nm only). Formation of Li depletion region is typical for implantations with Zn-substituting elements and ascribed to fast moving interstitial Li ( $\text{Li}_i$ ) formed via the kick-out mechanism ( $\text{Zn}_i + \text{Li}_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Zn}} + \text{Li}_i$ ) where the  $\text{Zn}_i$ 's are emitted from the implanted region. Dopant-defect reactions dominate the defect formation for B resulting in enhanced concentration of defect clusters [7]. Therefore, dissociation of such structures can be responsible for the efficient injection of  $\text{Zn}_i$ 's in a wide temperature range and, in its turn, this effect can be

higher as compared to the obtained value of  $L^2/t$  due to nonlinear defect evolution with annealing time. The obtained value of  $E_a$  is also higher compared to the migration barrier for  $Zn_i$  as predicted theoretically ( $\sim 0.57$  eV) [5] indicating that the formation energy of  $Zn_i$  related to the dissociation of ion-induced defect complexes should be about 0.8 eV.

In contrast to B, Ag-induced defects are characterized by the enhanced concentration of extended defects, such as stacking faults [7]. Relatively high thermal stability of such kind of defects [7] results in a low injection of  $Zn_i$ 's during annealing leading to the quite modest Li depletion as illustrated by Fig. 5 showing the Li redistribution in ZnO single crystals implanted with 500 keV Ag ions to  $5 \times 10^{15}$  cm $^{-2}$ . In order to investigate the interaction of  $Zn_i$ 's with

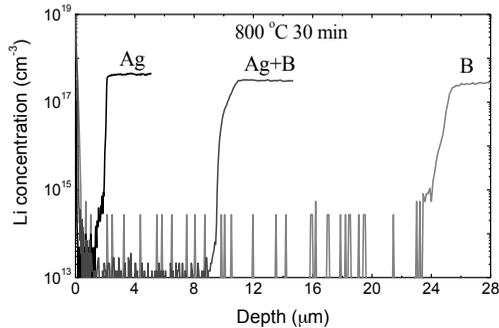


Fig. 5 Li concentration vs. depth profiles as measured by SIMS in Ag and B implanted as well as Ag+B co-implanted ZnO samples after 800 °C anneals for 30 min.

extended defects we have performed Ag+B co-implantation where Ag profile is located approximately twice deeper as compared to B one, so the latter acts as an efficient  $Zn_i$  source. The Li concentrations vs depth profiles in the samples implanted with Ag ions, 35 keV B ions to  $3 \times 10^{15}$  cm $^{-2}$  and co-implanted with Ag+B. Intriguing enough, for Ag+B the Li behavior is not additive and the

width of Li depletion in the co-doped sample is smaller by the factor of  $\sim 2.5$  compared to that for the pure B implanted one. The observed Li behavior is attributed to the efficient trapping of  $Zn_i$ 's released from the B-induced defect structures by the Ag-induced extended defects.

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

1. B. J. Wuensch, and H. L. Tuller, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 975 (1994).
2. G. W. Tomlins, J. L. Routbort, and T. O. Mason, *J. Appl. Phys.* **87**, 117 (2000).
3. M. A. N. Nogueira, W. B. Ferraz, and A. C. S. Sabioni, *Mat. Res.* **6**, 167 (2003).
4. K. Watanabe, K. Matsumoto, Y. Adachi, T. Ohgaki, T. Nakagawa, N. Ohashi, H. Haneda, and I. Sakaguchi, *Sol. State Comm.* **152**, 1917 (2012).
5. A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
6. Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
7. A. Yu. Azarov, A. Hallén, X. L. Du, P. Rauwel, A. Yu. Kuznetsov, and B. G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **115**, 073512 (2014).
8. A. Yu. Azarov, P. T. Neuvonen, K. E. Knutsen, L. Vines, B. G. Svensson, and A. Yu. Kuznetsov, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 175503 (2013).

## SOME ION BOMBARDMENT EFFECTS IN SiC

Johan B Malherbe

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

*Corresponding author: johan.malherbe@up.ac.za*

Most of the historical applications of SiC are based on two of its properties, viz. being a high temperature material with the ability to retain most of its properties at high temperatures – it decomposes in vacuum at about 1700°C [1]. SiC is also one of the hardest materials with a hardness of around 9.2 – 9.3 Mohs. Of its newer applications, two applications future energy production technologies stand out. SiC is used as a photovoltaic layer to harness the UV spectrum in high efficient power solar cells, and secondly as a diffusion barrier material for radioactive fission products in the fuel elements of the next generation of nuclear power plants. The latter application has recently been reviewed [2]. For both applications, there is an interest in the implantation of reactive and non-reactive ions into SiC and their effects on the properties of the SiC.

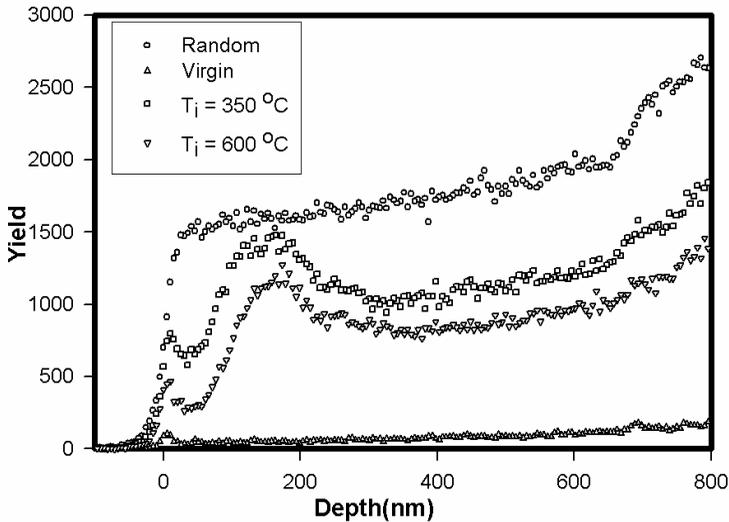


Figure 1. RBS and channelled spectra of 6H-SiC implanted at 350°C and 600°C with 360 keV silver ions to a fluence of  $2 \times 10^{16} \text{ Ag}^+ \text{ cm}^{-2}$ . Taken from Ref. [3].

This talk will give a review of some ion bombardment effects on single crystal 6H-SiC and polycrystalline SiC. One of the attractive features of SiC for the nuclear industry is its relatively low critical temperature of about 350 °C, for amorphization by heavy ion bombardment – see Figure 1. Above this temperature SiC is not amorphized by ion bombardment.

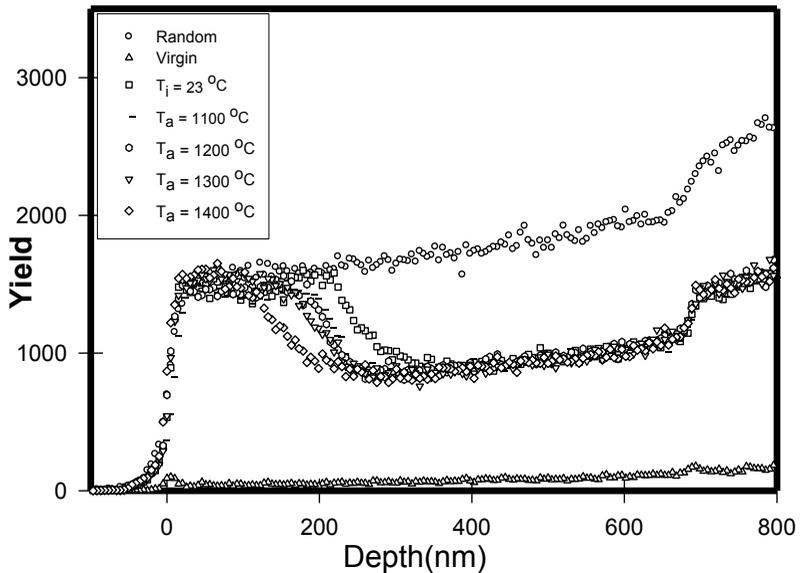


Figure 2. Random and aligned backscattering spectra of SiC for 6H-SiC implanted at room temperature (23 °C) and submitted to isochronal annealing at 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C and 1400 °C for a 10 hours cycle in vacuum. Taken from reference [2].

The annealing behaviour (i.e. diffusion of the implanted species and microstructure of the implanted layer) of these samples at temperatures ranging from 800 °C to 1600 °C was investigated using different techniques. A typical annealing behaviour as characterized by RBS-channeling is shown in Figure 2. Room temperature bombardment of 6H-SiC by 360 keV  $\text{Ag}^+$  ions to a fluence of  $2 \times 10^{16} \text{ Ag}^+ \text{ cm}^{-2}$  caused a surface amorphous layer extending

approximately 270 nm into the substrate [3]. Annealing of such implanted samples at temperatures above 1000 °C resulted in epitaxial re-growth from the amorphous/bulk interface. As can be seen from Figure 2, the initial amorphous layer thickness reduced with increasing annealing temperature. At temperatures above 1400 °C the thickness reduction of the bombardment-induced amorphous layer by epitaxial regrowth is accompanied by thermal etching of the SiC surface [2].

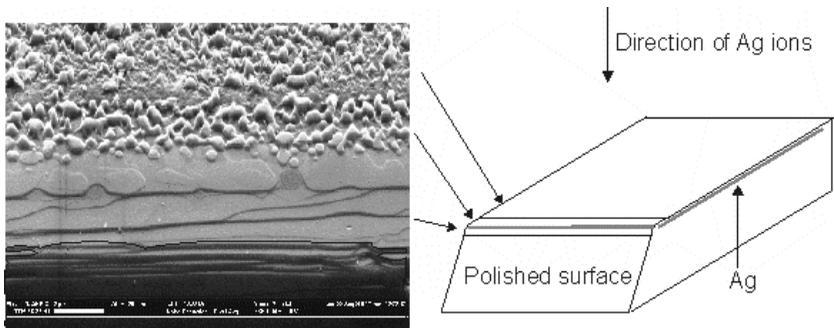


Figure 3. An in-lens SEM image of 6H-SiC implanted with 360 keV  $\text{Ag}^+$  ions to a fluence of  $2 \times 10^{16} \text{ Ag}^+ \text{ cm}^{-2}$  and subsequently vacuum annealed at 1400 °C for 10 h. Before the annealing step, the sample was polished to form a wedge. Magnification bar 2  $\mu\text{m}$ .

During vacuum annealing small randomly orientated crystallites formed in the amorphous layer. Our investigations showed that this recrystallization became visible in SEM images at annealing temperature of 900 °C. The sizes of the crystallites increased at higher annealing temperatures. This solid state crystal growth occurred according to the flow-step process. Consequently, the surfaces became increasing rough with protruding crystallites and cavities. In Figure 3 an SEM image of a silver implanted 6H-SiC wafer annealed at 1400 °C for 10 h is shown, with protruding crystallites on the surface. Prior to annealing the sample was polished to form a wedge. Evidence, in the form of step bunching, of thermal etching of the SiC is clearly visible in the unimplanted part of the wedge. EBSD measurements showed that these crystallites were randomly orientated 3C-SiC and not 6H-SiC as the substrate [2, 4]. The reason for the cubic phase crystallite growth is discussed by Malherbe [2].

As was mentioned, the number and size of the crystals increased with increasing annealing temperature but they depended on the type of ion that was used to amorphise the

SiC. AFM and SEM analyses showed that the resulting topographies of the annealed surfaces depended on the type ion used to amorphised the surface layer by ion bombardment [5]. In addition to the different topographies, Raman and SEM investigations showed that the implanted species also plays an important role on the thermal stability of SiC at high temperatures. Co-implantation of different ions can result in synergistic effects increasing the effectiveness of SiC as a diffusion barrier for fission product elements [6]. The effect of co-implantation of different ion species on the thermal stability of SiC can be seen in Figure 4.

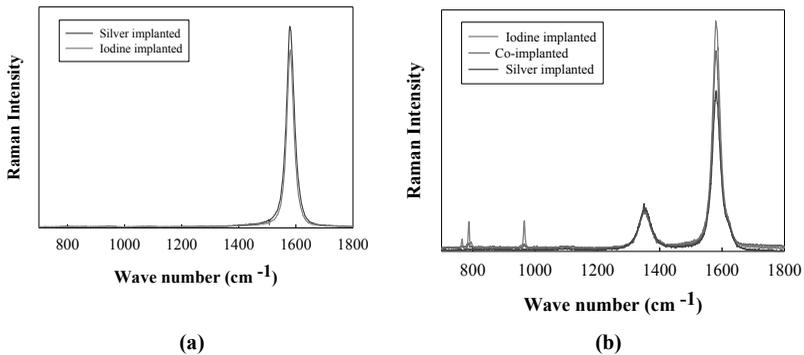


Figure 4. Raman spectra of 6H-SiC samples implanted with iodine (red) and silver ions (blue) and with both species co-implanted (green) and annealed up to 1600 °C for 30 hours in vacuum. Raman measurements were performed (a) in the visible region with a 514 nm laser; and (b) with a 244 nm ultraviolet laser.

Figure 4 shows the Raman spectra of samples implanted with iodine and silver and annealed sequentially from 1200 °C up to 1600 °C in steps of 100 °C for 30 hours per cycle. The spectra were acquired with a 244 nm excitation laser, are shown in Figure 3(a) and with a 514 nm excitation laser, are shown in Figure 3(b). In (a) only the Raman graphite peak (G band wave number 1578  $\text{cm}^{-1}$ ) was observed. None of the typical 6H-SiC Raman peaks were visible. This indicates that both samples had a layer of carbon on their surfaces due to decomposition of the SiC leading to the sublimation of the Si atoms onto the vacuum leaving the carbon atoms behind [1]. This layer is thick enough to prevent the excitation laser light to penetrate through the layer to the 6H-SiC substrate. These results are in agreement SEM investigations [1] and with Rutherford Backscattering Spectroscopy measurements for silver and iodine implanted samples annealed at temperatures above 1500 °C [6]. The deeper

penetration of 244 nm UV laser light allowed the excitation of the bulk 6H-SiC allowing the TO bands (at  $766\text{ cm}^{-1}$  and  $788\text{ cm}^{-1}$ ) and the LO band (at  $966\text{ cm}^{-1}$ ) of SiC to be detected – cf. Figure 4(b). These peaks for the silver implanted samples were significantly lower than for the iodine implanted samples. This is in line with SEM, AFM and RBS reports [2, 5 - 8] showing significant differences in the surface topographies of these two sets of samples after annealing. Possible reasons for the increased thermal stability of the iodine implanted samples were also discussed [2]. The 6H-SiC Raman peaks heights of the co-implanted silver and iodine samples are also higher than the silver implanted samples confirming the beneficial effect on iodine in the SiC matrix has on its thermal properties.

The talk will also consider the creation of voids (bubbles) in the implanted layers. These voids allow for the precipitation of the implanted ions after annealing of the samples to form nano-crystals. The crystallinity of the substrate via the implantation temperature caused differences in the distribution and size of these nano-crystals.

1. N.G. van der Berg, J.B. Malherbe, A.J. Botha, E. Friedland, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5561.
2. J.B. Malherbe, *J. Phys. D Appl. Phys.* 46 (2013) 473001.
3. T.T. Hlatshwayo, J.B. Malherbe, N.G. van der Berg, L.C. Prinsloo, A.J. Botha, E. Wendler and W.E. Wesch, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 274 (2012) 120.
4. J.B. Malherbe, N.G. van der Berg, R.J. Kuhudzai, T.T. Hlatshwayo, T.T. Thabethe, O.S. Odutemowo, C.C. Theron, E. Friedland, A.J. Botha, E. Wendler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, (2015) Accepted for publication.
5. R.J. Kuhudzai, N.G. van der Berg, J.B. Malherbe, T.T. Hlatshwayo, C.C. Theron, A.V. Buys, A.J. Botha, E. Wendler, W. Wesch, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 332 (2014) 251.
6. T.T. Hlatshwayo, N.G. van der Berg, M. Msimanga, J.B. Malherbe and R. J. Kuhudzai, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 334 (2014) 101.
7. E. Friedland, N.G. van der Berg, J.B. Malherbe, R.J. Kuhudzai, A.J. Botha, E. Wendler, W. Wesch, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 268 (2010) 2892.
8. E. Friedland, N.G. van der Berg, J.B. Malherbe, J.J. Hancke, J.R.N. Barry, E. Wendler, W. Wesch, *J. Nucl. Mater.* **410** (2011) 24.

## THE ION BEAM SPUTTER DEPOSITION PROCESS OF Ag

C. Bundesmann\*, R. Feder\* and H. Neumann\*

\*Leibniz-Institute of Surface Modification, Leipzig, Germany,  
e-mail: carsten.bundesmann@iom-leipzig.de

Interaction of energetic particles with target surfaces leads, among others, to sputtering of target particles [1]. This process can be exploited to grow thin films, for instance, in ion beam sputter deposition or magnetron sputtering, two widely used physical vapor deposition (PVD) processes. In contrast to magnetron sputtering, the ion beam sputter deposition offers the opportunity to change the properties of the film-forming particles and, thus, to tailor the thin film properties [2]. This advantage is based in the fact that the generation of energetic particles (ion beam source), the sputtering process (target) and the deposition process (substrate) are locally separated (see Figure 1).

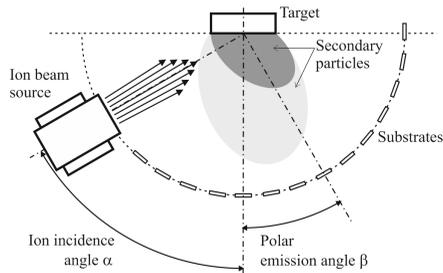


Figure 1: Schematic sketch of the ion beam sputter deposition experiments.

Film-forming particles are both sputtered target particles and backscattered primary particles. By changing ion beam parameters (ion energy, ion species) or geometrical parameters (ion incidence angle or polar emission angle), the energy distribution of sputtered and backscattered particles are changed [1], which has a direct impact on thin film properties [2].

Even though ion beam sputter deposition is widely used, there existed no report about a systematic and comprehensive investigation of the ion beam sputter deposition process, i.e. an investigation of the correlation between the properties of primary particles, the properties of the secondary film-forming particles and the thin film properties. We believe that such an investigation helps to explore the whole potential of the ion beam sputter deposition process

and could be used to grow thin films with improved properties. Hence, the results could be of great scientific and technological interest.

Here we present our results concerning the systematic investigation of the ion beam sputter deposition process of Ag. The energy distributions of sputtered and scattered particles were measured in dependence on ion beam and geometrical parameters [3,4]. Furthermore, Ag films were grown with the same process parameters and investigated concerning structural and electrical properties [5]. The investigations revealed systematic correlations.

Figure 2 and 3 show examples of energy distributions of sputtered Ag ions, and backscattered primary Ar or Xe ions, respectively. In agreement with theory (Thompson formula) the energy distributions of the sputtered Ag particles (Figure 2) show a maximum at an energy which corresponds to half of the surface binding energy. Above that energy, most of the energy distribution curves follow the expected  $E^{-b}$  behavior. However, if the emission angle exceeds a certain value, an additional shoulder appears in the energy distribution. This structure is assigned to direct recoils. Directly recoiled particles have higher energies than particles sputtered in a collision cascade and can only occur if the sum of incidence and emission angle exceeds  $90^\circ$ .

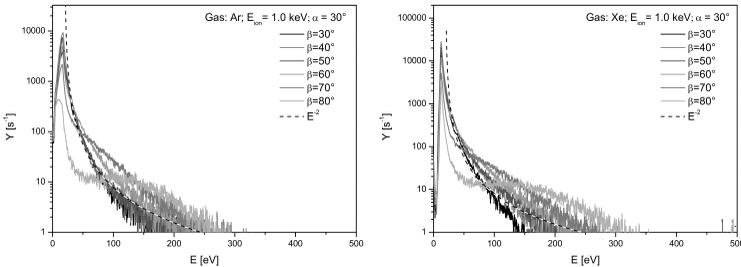


Figure 2: Experimental energy distributions of sputtered Ag ions generated by sputtering with Ar (left) and Xe (right) in dependence on the emission angle. Exemplarily, the case with ion incidence angle of  $30^\circ$  and ion energy of 1000 eV is shown.

Selected energy distributions of the scattered primary particles are shown in Figure 3. The maximum at energies below 25 eV is assigned to ionized background gas. At energies above 25 eV additional contributions occur, which can be assigned to scattering processes of primary particles at target particles or at implanted primary particles. The occurrence and the energetic position of these contributions depend strongly on ion species, ion energy, and incidence and emission angle.

The differences in the energy distributions of the film-forming particles in dependence on the growth parameters have also an impact on the properties of the Ag films.

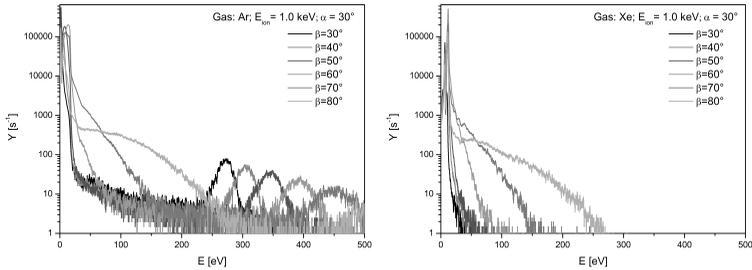


Figure 3: Experimental energy distributions of backscattered Ar ions (left) and Xe ions (right) generated by sputtering with Ar and Xe, respectively, in dependence on the emission angle. Exemplarily, the case of an ion incidence angle of 30° and ion energy of 1000 eV is shown.

Figure 4 summarizes the electrical resistivity data of several sets of Ag films, which were grown by sputtering with Ar or Xe ions under variation of the ion energy and ion incidence angle. The following statements can be summarized: (i) Ag films grown by sputtering with Xe have a smaller electrical resistivity than Ag films grown by sputtering with Ar and (ii) the electrical resistivity increases with increasing polar emission angle, increasing ion incidence angle, and increasing ion energy. Structural investigations using XRD have revealed polycrystalline structure of the Ag films with average grain sizes, which are strongly correlated with the electrical resistivity data.

When comparing film properties with the properties of the film-forming particles it can be concluded that the film properties are mainly influenced by the backscattered particles. A detailed discussion of the correlation between process parameters, properties of the film-forming particles and the properties of the films will be given in the presentation. Experimental data are also compared with results of Monte Carlo simulations.

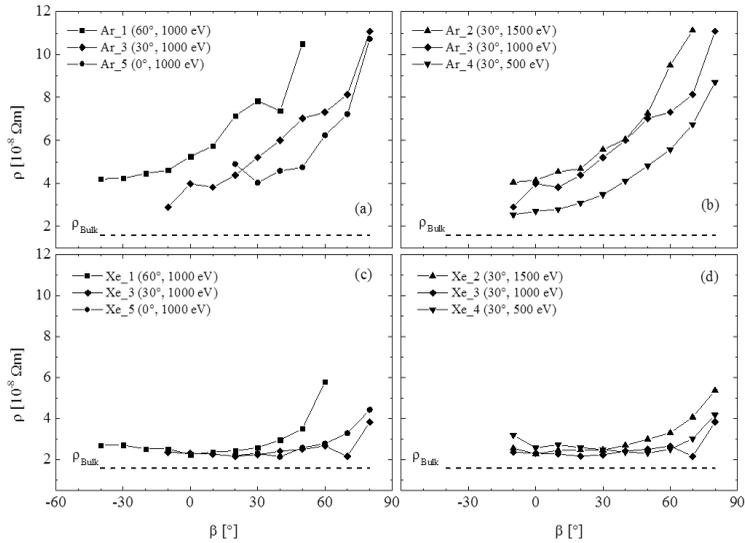


Figure 4: Electrical resistivity versus polar emission angle of several sets of Ag films grown by sputtering with Ar (a,b) or Xe ions (c,d). Panels (a,c) illustrate the influence of the ion energy (sample sets were grown at different ion incidence angles (0°, 30°, 60°) with a fixed ion energy of 1000 eV), whereas panels (b,d) illustrate the influence of the ion energy (sample sets were grown with different ion energies (500 eV, 1000 eV, 1500 eV) at a fixed ion incidence angle of 30°). The horizontal dashed lines mark the electrical resistivity of Ag bulk.

1. R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by particle bombardment*, Springer (2007).
2. A. Anders, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087.
3. R. Feder, C. Bundesmann, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 316 (2013) 198.
4. R. Feder, F. Frost, H. Neumann, C. Bundesmann, B. Rauschenbach, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 317A (2013) 137.
5. C. Bundesmann, R. Feder, J.W. Gerlach, H. Neumann, *Thin Solid Films* 551 (2014) 46.

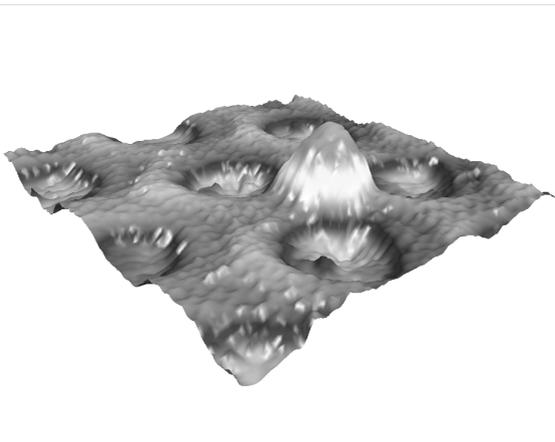
# LOW ENERGY ION IMPLANTATION BENEATH 2D MATERIALS LIKE BORON NITRIDE OR GRAPHENE: NANOTENTS AND CAN OPENER EFFECT

T. Greber<sup>1</sup>, R. Arulanantham<sup>1</sup>, A. Hemmi<sup>1</sup>, J. Osterwalder<sup>1</sup>, M. Iannuzzi<sup>2</sup>, and H. Cun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physik-Institut, University of Zürich, Switzerland, [greber@physik.uzh.ch](mailto:greber@physik.uzh.ch)

<sup>2</sup>Physikalisch Chemisches Institut der Universität Zürich, Switzerland

Implantation of ions beneath the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) [1] leads to the formation of “**nanotents**”, where atoms are trapped beneath the ultimately thin “rainfly” made of a single layer of *h*-BN [2]. The trapping occurs at distinct sites in the super-honeycomb, where the *h*-BN is weakly bound to the substrate. The nanotents are **interstitial defects**, stable at room temperature and survive exposure to air.



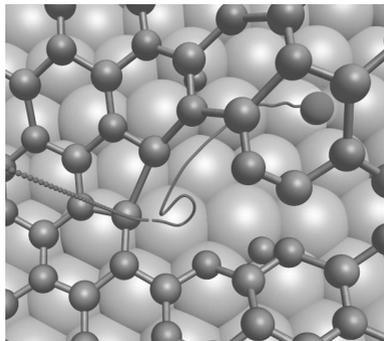
*Fig. 1. Nanotent: 3D scanning tunneling microscopy image of the h-BN/Rh(111) nanomesh super-honeycomb with one nanotent at room temperature. The distance between the blue pores of the nanomesh is 3.2 nm. The nanotent shows up as a significant protrusion with a height of about 0.2 nm above the bottom of the pore.*

The ion implantation energy is chosen such that the ions may penetrate the otherwise impermeable h-BN, but get stopped above the rhodium atoms of the substrate. At the

penetration threshold we expect a minimal diversity of defects, which is beneficial if such elements shall be used as building blocks in nanostructures. On the other hand, irradiation with keV ions leads to more complicated and diverse defect structures. For grazing incident Xe ions at keV energies graphene on iridium gets cut and a variety of defects have been reported [3]. So far we succeeded to implant Ar, Ne [2] and Rb [4] atoms, as confirmed with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Though, the method should also work for all other atoms, which are heavy enough to knock out boron or nitrogen atoms, or to penetrate without knock out. For suitable graphene/substrate systems, like graphene on ruthenium [5], the method is also operational.

The nanotents are stable at room temperature and survive exposure to air. After the implantation process the relative weight of the occupancy of the two sublattices A and B in the nanomesh super-honeycomb is found to strongly depend on the nanotent coverage. From the dependence of the A:B nanotent ratio as a function of nanotent coverage, the thermalization length of the ions may be inferred and is found for the case of Ar/h-BN/Rh(111) to be 9 nm [6].

With ab initio density functional theory based molecular dynamics calculations we succeeded to confirm the above mentioned picture of ion implantation. Figure 2 shows a snap

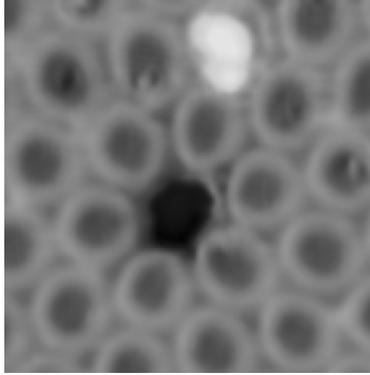


*Fig. 2 Trajectory (purple line) of an Ar (purple sphere) ion with 59 eV initial energy hitting the boron nitride nanomesh. After 2 ps one nitrogen (green) and one boron (orange) atom remain displaced and leave a vacancy defect. The Ar atom is stopped **interstitially**, above the Rh (white) in a nearby nanotent. (Ray tracing image by Ralph Koitz: The full movie may be inspected at [www.nanotent.ch](http://www.nanotent.ch)).*

spot 2 ps after ion impact, where the Ar atom is thermalized. The initial conditions are the optimised nanomesh and the Ar+ positioned above the surface, over the pore. The initial velocity of the Ar corresponds to 59-eV, its direction points to a BN bond of the rim of the pore, the impact angle with respect to the surface normal is about 32 degrees. The substrate is kept at 100 K before the impact. The thermostat is used along the entire simulation to drain the excessive heat generated by the impact. After about 2 ps a nanotent has formed. One nitrogen and one boron atom are still displaced from their initial position.

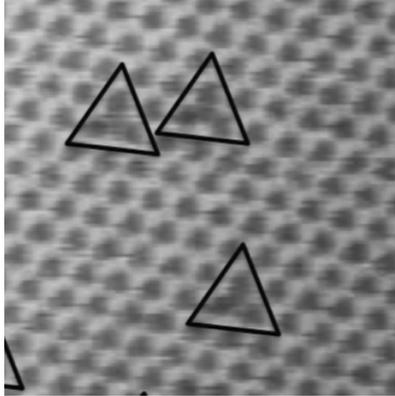
With temperature dependent scanning tunneling microscopy the rearrangement of the surface upon annealing is observed in real time. Slight annealing leads to thermally activated hopping and the disappearance of Ar nanotents [6], without loss of Ar in the x-ray photoelectron emission (XPS) spectra, where the behavior confirms the density functional theory based prediction of Ar clustering [2].

If the implanted structures are annealed to 900 K, the nanotents disappear, but instead a very peculiar effect that we call “**can-opener effect**“ occurs: 2 nm h-BN-flakes from the best-bound regions (the pores) are cut out of the h-BN nanomesh [2] (see Figure 3). This effect we assign to the **vacancy defects** formed during the penetration of h-BN, which may lead to boron or nitrogen vacancies. These vacancies may diffuse, to concave h-BN, at the rims of the pores. A concerted effect must then lead to the cut out of 2 nm flakes in a can-opening like fashion. The resulting 2 nm voids may diffuse as well and form, due to their repulsive interaction, a super-superstructure with some order, i.e., a distinct nearest neighbor distance. So far the maximum coverage of these 2 nm holes was 1 hole per 20 nanomesh unit cells. If the structures are heated above 1000 K we observe self-healing, i.e. the diffusion of the voids to the edge of the h-BN, which results in their annihilation [7].



*Fig. 3. Can-opener effect: Room temperature STM image of the h-BN/Rh(111) nanomesh after Ar ion exposure and annealing to 900 K. The periodicity of the nanomesh with “wires” and “pores” as structural elements is 3.2 nm. The dark pore-sites are 2 nm voids and the bright “flakes” the “lids” cut out from the nearby pores-sites where voids formed. One 2 nm void and the resulting flake or lid (bright spot) are seen.  $14 \times 14 \text{ nm}^2$ ,  $-1.10 \text{ V}$ ,  $0.50 \text{ nA}$ . From [2].*

If He ions with lower mass than the those of the target atoms are used, still defects due to kick off may be produced, however, the formation of He nanotents is less likely, because of the expected He backscattering. Since the displacement energy for boron and nitrogen are different [8] it should also be possible to selectively remove boron and produce doped h-BN (the removal of nitrogen would involve heavy ions). Figure 4 shows defects formed after the exposure of the h-BN nanomesh to 100 eV  $\text{He}^+$  ions at room temperature. These triangle-defects that map, in contrast to the nanotents as depressions, are as well site selective and prefer as well one particular wire-crossing site. These triangle-defects, may as well be produced with Ar ions, though are less robust in terms of imaging, which sensitively depends on the tip condition.



*Fig. 4. Scanning tunneling microscopy image of an h-BN nanomesh exposed to a low dose of 100 eV He<sup>+</sup>-ions. (40x40 nm<sup>2</sup>, U<sub>t</sub> = -1.50 V, I<sub>t</sub> = 0.35 nA). Triangle-defects centered at one site of the nanomesh super-honeycomb are indicated with triangles.*

In summary we show that the exposure of sp<sup>2</sup> hybridized single layers on transition metals to ions with momenta high enough to supersede the displacement energy threshold leads to peculiar defect structures that signify a functionalization. It is expected to affect the electronic structure, as well as it might become useful for stable molecular templates, or, if the layers may be delaminated as selective membranes.

Financial support by the Swiss National Science Foundation (SNF) and support by the EC under the Graphene Flagship (Contract No. CNECT-ICT-604391) is gratefully acknowledged. We thank the Swiss National Supercomputer Centre (CSCS) for the generous allocation of computer time.

- [1] M. Corso et al. *Science*, 303 (2004) 217.
- [2] H. Cun et al. *Nano Letters* 13 (2013) 2098.
- [3] C. Busse et al. *Nano Letters* 13 (2013) 1948.
- [4] L. H. de Lima et al. *Rev. Sci. Instrum.* 84,( 2013) 126104.
- [5] H. Cun et al. *Surface Science* 634 (2015) 95.
- [6] H. Cun et al. *ACS Nano* 8 (2014) 1014.
- [6] H. Cun et al. *ACS Nano* 8 (2014) 7423.
- [7] J. Kotakoski et al., *Phys. Rev. B* 82, (2010) 113404.

# MICROPLASMA DISCHARGES ON A METAL SURFACE COVERED WITH A DIELECTRIC FILM: EXPERIMENT, THEORY, AND APPLICATIONS

V.A. Ivanov, A.S. Sakharov

*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 38, Moscow, 119991 Russia, [ivanov@gpi.fpl.ru](mailto:ivanov@gpi.fpl.ru)*

The interaction of a pulsed plasma flow with a negatively biased ( $\sim 100$ – $450$  V) metal surface partially covered with a  $\sim 1$ - $\mu\text{m}$ -thick dielectric film results in the excitation of microplasma discharges at the film edge [1, 2]. The mechanism of excitation is as follows. Under the action of the ion flow, the outer surface of the film acquires a positive electric potential with respect to the metal, due to which a strong electric field of about several MV/cm arises at the film edge. This field initiates a surface breakdown at the film edge, the dense plasma of which causes explosive emission from the metal and results in the development of microarcs (microplasma discharges) with a plasma density of  $\sim 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  and temperature of  $\sim 1$  eV [3]. The high pressure (on the order of  $10^7$  Pa) of the plasma and metal vapor heated to several thousands kelvins above the melted metal surface at the locations of microplasma discharges leads to the formation of microcraters on the metal surface. Since microplasma discharges evaporate the dielectric film, the area covered by the film gradually shrinks and, after several plasma pulses, the entire metal surface turns out to be remelted and cleaned of the film. As a result, a strong microrelief in the form of overlapped craters is produced on the metal surface.

In our experiments, microplasma discharges on metal samples were excited by a pulsed plasma flow with a density of  $\sim 10^{12}$ – $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  and an electron temperature of  $T_e \approx 10$  eV. The plasma ion component consisted mainly of hydrogen ions (90–80%) and singly charged carbon ions (10–20%). Metal samples made of VT1 titanium and V95 aluminum alloy were used. The dielectric (as a rule, oxide) film was delosited on the sample surface in different ways (e.g., by heating in open air) [1, 2]. Under the action of the  $\sim 20$ - $\mu\text{s}$ -long plasma flow, microplasma discharges were excited at the border of the sample surface covered with the dielectric film (Fig. 1). The microplasma discharges continued to burn for  $\sim 20$  ms (while the negative voltage was being applied to the sample), i.e., long after the plasma pulse has terminated. After several plasma pulses, the sample was completely cleaned of the film and its entire surface acquired a microrelief (Fig. 2). For a voltage applied to the sample of  $\phi_0 = -450$  V, the probability of microplasma discharge excitation on a sample covered with a 1- $\mu\text{m}$ -thick film was close to 100%. When using films with thicknesses of 4  $\mu\text{m}$  and more (up to 12  $\mu\text{m}$ ),

the probability of microplasma discharge excitation decreased with increasing film thickness (Fig. 3). When using films with thicknesses less than 1  $\mu\text{m}$ , the probability of microplasma discharge excitation decreased from a value close to 100% for film thicknesses of 0.2–1  $\mu\text{m}$  to lower than 0.3% for films thinner than 0.01  $\mu\text{m}$ .

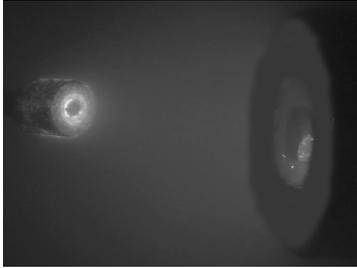


Fig. 1. Plasma injector (on the right) and microplasma discharges burning at the boundary between of the dielectric film (the dark circle on the sample end) and the open Ti surface (on the left).

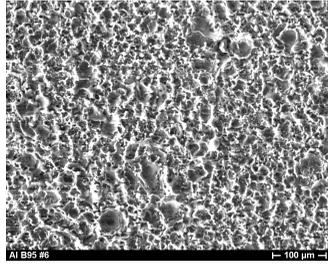


Fig. 2. Microrelief formed on the surface of a V95 Al sample under the action of microplasma discharges with a total current of 200 A and duration of 20 ms.

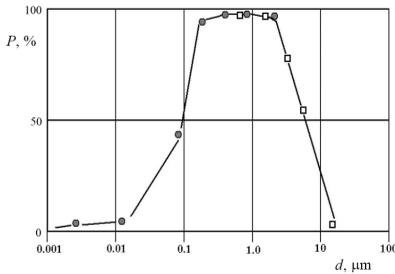


Fig. 3. Probability of microplasma discharge excitation on Ti samples covered with dielectric films of different thickness  $d$  ( $\phi_0 = -450$  V).

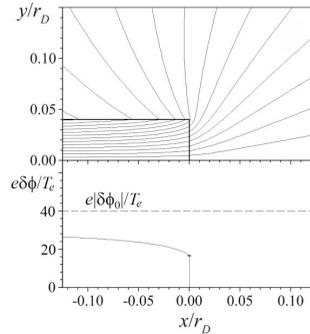


Fig. 4. Equipotential surfaces ( $\Delta\phi = 2T_e/e$ ) near the film edge and the steady-state profile of the potential  $\delta\phi$  on the film surface relative to the metal for  $\phi_0 = -40T_e/e$ ,  $d = r_D/25$ , and  $\varepsilon = 2$ .

A decisive factor governing plasma–solid interaction is the strength of the electric field arising in the Debye sheath with a thickness on the order of  $r_D = (T_e/4\pi e^2 n_e)^{1/2}$ , where  $T_e$  is the plasma electron temperature,  $n_e$  is the electron density, and  $e$  is the electron charge. Under our experimental conditions ( $n_e = 10^{12}–10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $T_e \approx 10$  eV), the Debye radius is  $r_D \sim 10$   $\mu\text{m}$  and the characteristic electric field in the sheath (for  $\phi_0 = 0$ ) is as low as  $E^* \sim 10$  kV/cm. Application of a high (as compared to  $T_e/e$ ) negative (with respect to the plasma) electric

potential  $\phi_0$  to the metal does not alter the situation qualitatively, because the thickness of the Debye sheath increases with increasing applied voltage as  $|\phi_0|^{3/4}$  and, accordingly, the electric field strength on the metal grows very slowly,  $E \sim |\phi_0|^{1/4}$ . For  $T_e = 10$  eV and  $\phi_0 = -400$  V, the electric field on the metal surface increases as compared to  $E^*$  by only a factor of 4, i.e., to  $\sim 40$  kV/cm. The situation, however, changes radically if the metal surface is covered with a thin ( $d \ll r_D$ ) dielectric film. In this case, the flux of positive ions from the plasma charges the outer surface of the film and its potential tends toward the floating potential  $\phi_f \approx -3T_e/e \approx -30$  V with respect to the plasma. In our experiments,  $|\phi_f| \ll |\phi_0|$ ; hence, almost the entire voltage between the plasma and metal turns out to be applied to the thin dielectric film and the electric field inside the film is  $E \sim |\phi_0|/d$ , i.e., for  $\phi_0 = -400$  V and  $d \sim 1$   $\mu\text{m}$ , it can reach several MV/cm. Such a field can be insufficient for the volume breakdown of the dielectric, but is quite sufficient for surface breakdown (threshold field for surface breakdown is  $E_S = 50\text{--}300$  kV/cm). At the film edge (as well as in cracks and breaks of the film), this field emerges onto the dielectric surface and can lead to a surface breakdown at the boundary between the open metal surface and the charged dielectric surface. As a result, a dense plasma bunch with  $n_e \sim 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $T_e \sim 1$  eV, and  $r_D \sim 10^{-7}$  cm [3] forms at the film edge. The electric field at the contact of this plasma with the metal is  $E \sim T_e/er_D \sim 10$  MV/cm, which leads to the development of explosive emission from the metal surface and the formation of a microarc, i.e., to the excitation of a microplasma discharge at the film edge.

We performed numerical simulations of the generation of a strong electric field at the film edge by using a modified particle-in-cell method which takes into account that the time of flight of ions through the Debye sheath is several orders of magnitude shorter than both the duration of the plasma pulse and the characteristic time of the film charging. In this case, in the course of film charging, ions move in a quasi-stationary electric field, i.e., at each time step, ion motion can be considered established and the ion flow can be represented as an ensemble of positively charged "jets" propagating in a stationary electrostatic field. Such an approach can be called the "jet-in-cell" method [2].

Figure 4 shows the distribution of the electric potential near the film edge in the stage of charging saturation ( $t \approx 1.5$   $\mu\text{s}$  under our experimental conditions). Simulation results and analytical estimates [1] show that, in a wide range of experimental parameters, the maximum voltage to which the end point of the outer film surface is charged is about one-half of the voltage applied to the metal,  $\delta\phi_{\text{max}}/|\phi_0| \approx 1/2$ , i.e. the maximum electric field at the film edge is  $E_{\text{max}} \approx |\phi_0|/2d$ .

It can be seen from Figs. 3 and 5 that, for  $\phi_0 = -450$  V and film thicknesses in the range of  $d = 1\text{--}2$   $\mu\text{m}$ , the probability of microplasma discharge excitation is close to 100%. As the film thickness is increased or reduced, the probability of microplasma discharge excitation rapidly decreases. For  $d = 4$   $\mu\text{m}$ , it decreases twofold (Fig. 3). For  $\phi_0 = -450$  V, the maximum potential difference at the film edge is  $\delta\phi_{\text{max}} \approx |\phi_0|/2 \approx 200$  V. Accordingly, the critical field strength at which the probability of microplasma discharge excitation decreases twofold is  $E_{\text{cr}} \approx (200 \text{ V})/(4 \mu\text{m}) \approx 500$  kV/cm. For  $d = 12$   $\mu\text{m}$ , the maximum film strength turns is substantially lower than the critical one ( $E_{\text{max}} \approx 170$  kV/cm) and microplasma discharges are practically not excited. For  $d \ll 0.2$   $\mu\text{m}$ , the probability of microplasma discharge excitation decreases substantially due to current leakages caused by the finite electric conductivity of a very thin film.

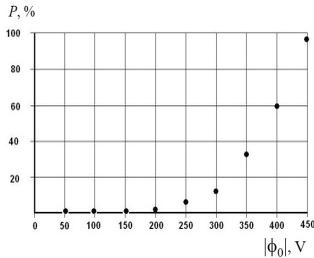


Fig. 5. Probability of microplasma discharge excitation on a Ti sample partially covered with a 1- $\mu\text{m}$ -thick oxide film as a function of the voltage applied to the sample.

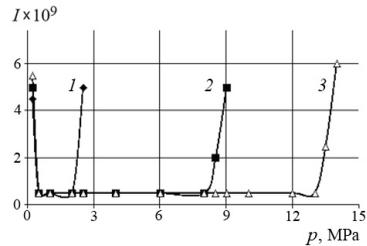


Fig. 6. Relative wear intensity  $I$  vs. pressure  $p$  applied to V95 Al samples: (1) in the initial state and (2, 3) after microplasma processing in the modes resulting in the formation of a microrelief with maximum heights of  $H_{\text{max}} = 4.5$  and  $16$   $\mu\text{m}$ , respectively [4].

The phenomenon of a microplasma discharge on a metal surface in a plasma flow opens wide prospects for the development of wear resistant materials (Fig. 6) that can find application in industry, as well as in orthopaedics and stomatology, because the interaction of microplasma discharges with metals and alloys substantially increases their microhardness and wear resistance due to the formation of a strong microrelief on their surfaces [4].

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 13-08-01174.

- [1] V.A. Ivanov, A.S. Sakharov, M.E. Konyzhev, Plasma Phys. Rep. 34 (2008) 150.
- [2] V.A. Ivanov, A.S. Sakharov, M.E. Konyzhev, Usp. Prikl. Fiz. 1 (2013) 697.
- [3] V.A. Ivanov, B. Jüttner, H. Pursch, IEEE Trans. Plasma Sci. 13 (1985) 334.
- [4] V.A. Ivanov, M.E. Konyzhev, L.I. Kuksenova, V.G. Lapteva, A.S. Sakharov, A.A. Dorofeyuk, T.I. Kamolova, S.N. Satunin, A.A. Letunov, Plasma Phys. Rep. 37 (2011) 1230.

# RADIATION MODIFICATION OF GRAPHENE WITH GAS CLUSTER ION BEAMS

A. Ainabayev<sup>1</sup>, K. Dybyspayeva<sup>1</sup>, S. Kirkpatrick<sup>2</sup>, M. Walsh<sup>2</sup>, and Z. Insepov, A.F. Vyatkin<sup>4</sup>  
(zinsepov@purdue.edu)<sup>1,3</sup>

[1] *National Research Laboratory of Nazarbayev University, Astana, KAZAKHSTAN*

[2] *Exogenesis Corp., Billerica MA, USA*

[3] *Purdue University, West Lafayette, IN, USA*

[4] *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Moscow region, Russia*

In recent years graphene has attracted an enormous interest due to its unique electronic, mechanical, optical and thermal properties [1-6]. These features of graphene are used in different types of nanodevices such as transistors, sensors, membranes and etc [7-9]. Some of these graphene properties can be modified by introducing defects or disorders in graphene. One of the common methods of formation defect/disorder in graphene is the ion beam irradiation techniques. For example, ion irradiation of graphene induces structural, electronic and magnetic changes in properties of graphene and [10-13]. Another side of interest in ion irradiation of graphene by ions is a possibility of creation membranes [14-16].

**EXPERIMENT.** In this study gas cluster ion beam (GCIB) of Ar is used to produce defects in graphene, graphene oxide and silicon. Irradiation was performed by Ar cluster ions with acceleration energy  $E = 30$  kV and total fluence of Ar cluster ions ranged from  $1 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup> to  $1 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Multi-layer graphene oxide, mono- (SLG), a few-layer (FLW) graphene, and polished Si are used for irradiation experiments.

The study of the irradiated samples was conducted by Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM).

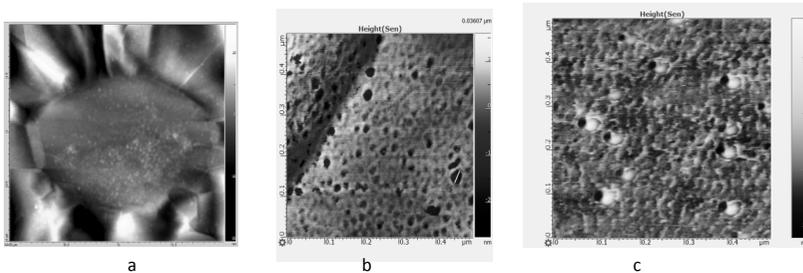


Figure 1. AFM images of irradiated samples a) graphene; b) graphene oxide; c) silicon

AFM results clearly prove the presence of defects in form of nanoporous on graphene oxide, amorphization defects in graphene, and formation of craters on the surface of silicon (Fig. 1). The distribution of defects is consistent with the Gaussian distribution of the mass-to-charge ratio for individual

clusters measured using time of flight, and the cluster size distribution ranging from about 1000 to 10 000 atoms per cluster.

For identifying formed defects in graphene and graphene oxide Raman spectroscopy was conducted before and after irradiation for various fluencies (Fig. 2). Raman spectroscopy shows changes in spectra peaks of graphene and graphene oxide with fluence.

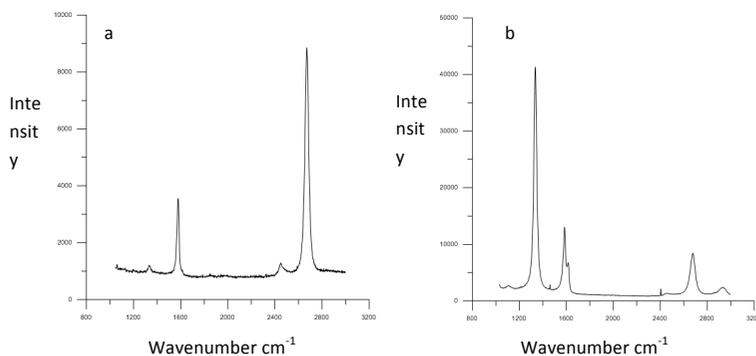


Figure 2. Raman spectra of a non-irradiated and cluster ion beam  $1 \times 10^{13}$  irradiated sample of graphene

## SIMULATION

Computational methods have been efficiently used amongst researchers in various fields such as energy technology, semiconductor, biomedical engineering, and countless other scientific areas. Spanning from atomistic to macroscopic scale simulations, computational research is a perfect tool to study simple and complicated processes. There are many purposes of computational studies. One of those objectives includes understanding the processes in the specific simulation. Prediction is another significant role of computational studies. Furthermore, observation results of atomistic modeling can be used to study the same model but at macroscopic level.

Molecular Dynamics simulations of individual gas cluster ion impact on a graphene surface were performed and the results were compared with obtained craters cross section and surface shape. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) was used to study the effects of graphene irradiation by cluster ion beam. The purpose of this computational method is to explain ion-solid interaction on a molecular level and to provide guidelines in determining optimal conditions to achieve desired material processing results in the experiment. The model of the simulation consists of a single graphene sheet lying in

the  $xy$ -plane and a cluster moving in  $z$ -direction towards the graphene sheet. Carbon atoms are bound to each other by Tersoff - Brenner potential. Initially, cluster temperature is 0K, and the system energy is the incident energy of the cluster. Cluster atoms are bound by van der Waals forces. Boundary conditions used in the model are periodic in  $x$  and  $y$ . Upon irradiation, one can observe defect formation on the graphene sheet. As a result of our simulation, we investigate modifications in graphene by computing radial distribution function (RDF) and threshold energy value for defect formation.

Modeling a graphene sheet was implemented by building a lattice with 4 basis atoms in a rectangle crystal cell as shown in Figure 3. Lattice parameters and coordinates of the basis atoms used in LAMMPS are presented in the Table 1. Size of the graphene sheet ranged from  $100 \text{ nm}^2$  to  $400 \text{ nm}^2$ , and the size is selected so that the graphene sheet is periodic in  $x$  and  $y$  directions. Parameters of Tersoff potential are taken from LAMMPS BNC.tersoff data file [17].

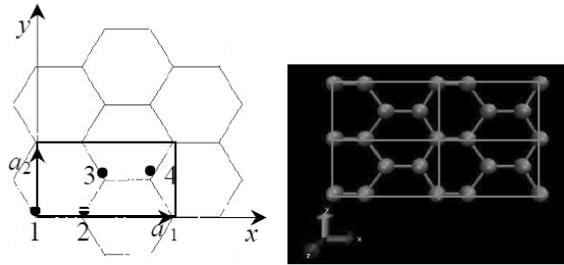


Figure 3. Rectangle crystal cell<sup>2</sup>

**Table 1.** Lattice parameters of graphene sheet [18]

Parameter	Value/Coordinates
Lattice constant	1.421 Å
Lattice vector a1	(3, 0, 0)
Lattice vector a2	(0, 1.732, 0)
Lattice vector a3	(0, 0, 2.357)
Basis atom 1	(0, 0, 0)
Basis atom 2	(0.333, 0, 0)
Basis atom 3	(0.5, 0.5, 0)
Basis atom 4	(0.833, 0.5, 0)

The cluster was modeled by creating a sphere region with a radius that varied between 5-10Å. FCC lattice type with a lattice constant equal to 5.5 Å was used. Cluster velocity in  $-z$  direction ranged from

0.1km/s – 2km/s. Argon or xenon was used for the cluster atom type in the simulation. LJ potential parameters for argon cluster are the following:  $\epsilon = 0.01034eV, \sigma = 3.4\text{\AA}$ . Interaction between cluster atoms and carbon atoms was modeled by applying Buckingham potential:  $E = Ae^{-r*\alpha} - \frac{C}{r^6}$ , where A,C and  $\alpha$  values are chosen as in Figure 4.

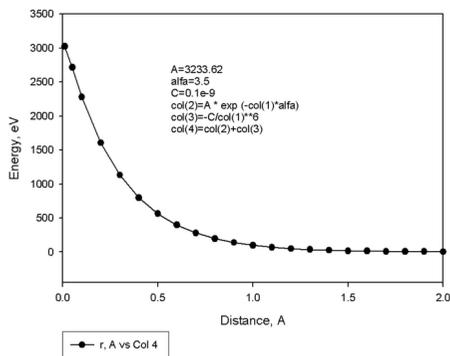
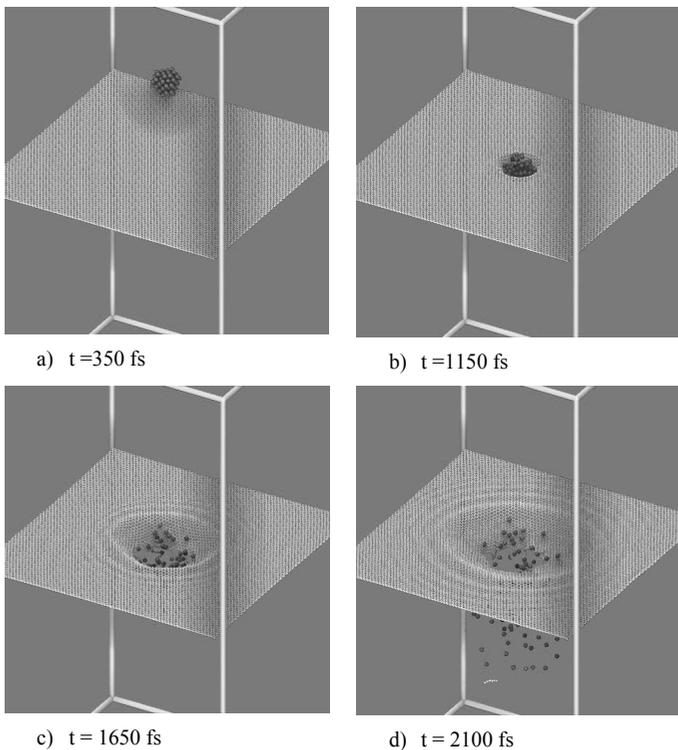


Figure 4. Buckingham potential curve and its parameters for carbon-argon interaction.

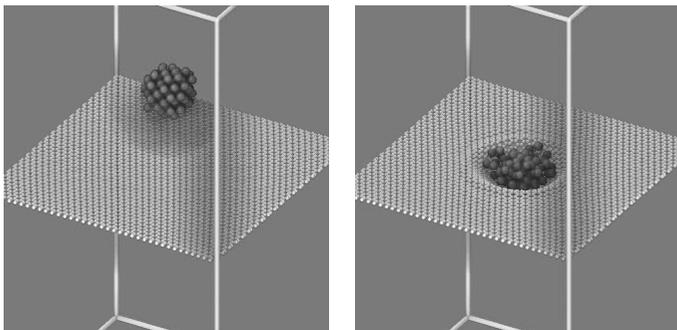
It was observed that cluster penetrates through graphene sheet for cluster velocities more than 1km/s. The simulations were performed in NVE and NPT ensembles. Calculation results showed that the binding energy of carbon atoms is approximately 8 eV, which corresponds to theoretical value. The threshold penetration energy of the cluster depends on cluster radius, its velocity, and temperature fluctuation.

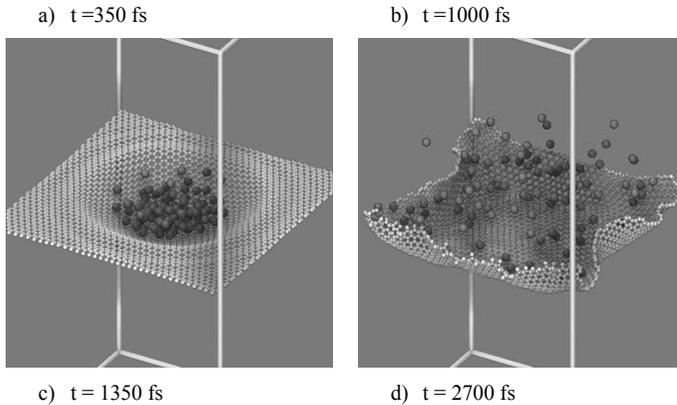
Figure 5 illustrates the simulation in NPT ensemble, where the cluster velocity is 2 km/s. The cluster is located 100 Å above the graphene sheet, and the free standing graphene area is  $197 \times 195 \text{\AA}^2$ . In this case, cluster breaks through the surface, which leads to nanopore formation. In long run simulations, one can also notice self healing ability of graphene.



**Figure 5.** Simulation snapshots of argon cluster bombardment on a graphene sheet with cluster velocity 2 km/s

Figure 6 shows that at cluster velocities lower than 1 km/s, the cluster bounces back from graphene sheet. The simulation was run in NVE ensemble with the cluster position  $50\text{\AA}$  above the graphene surface, where graphene sheet area is  $98 \times 96 \text{\AA}^2$ .





**Figure 6.** Simulation snapshots of argon cluster bombardment on a graphene sheet with cluster velocity 1 km/s

## REFERENCES:

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [2] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* 22, 3906 (2010).
- [3] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim, *Nat. Phys.* 2, 177 (2006).
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* 321, 385 (2008). 11
- [5] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* 101, 196405 (2008).
- [6] Y. M. Zuev, W. Chang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 102, 096807 (2009).
- [7] Z. M. Liao, B. H. Han, Y. B. Zhou, and D. P. Yu, *J. Chem. Phys.* 133, 044703 (2010).
- [8] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature* 490, 192–200 (2012).
- [9] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V. Grigorieva, H. A. Wu & A. K. Geim, *Nature* 516, 227–230 (2014).
- [10] Yang-Bo Zhou, Zhi-Min Liao, Yi-Fan Wang, Georg S. Duesberg, Jun Xu, I Qiang Fu, Xiao-Song Wu and Da-Peng Yu, *Journ. Chem. Phys.* 133, 234703 (2010).
- [11] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, J. Keinonen, Cutting and controlled modification of graphene with ion beams. *Nanotechnology* 22, 175306 (2011).
- [12] Nair, R. R. et al. Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects. *Nat Phys* 8, 199–202 (2012).
- [13] C.-T. Pan, J. A. Hinks, Q. M. Ramasse, G. Greaves, U. Bangert, S. E. Donnelly and S. J. Haigh *Scientific reports* 4, 6334
- [14] Sean C. O'Hern, Michael S. H. Boutilier, Juan-Carlos Idrobo, Yi Song, Jing Kong, Tahar Laoui, Muataz Atieh, and Rohit Karnik *Nano Lett.*, 2014, 14 (3), pp 1234–1241.
- [15] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, A. Tolvanen, K. Nordlund, and J. Keinonen *Phys. Rev. B* 81, 153401 – Published 1 April 2010
- [16] E. H. Ahlgren, J. Kotakoski, O. Lehtinen, and A. V. Krasheninnikov *Appl. Phys. Lett.* 100, 233108 (2012)
- [17] [www.lamps.sandia.gov](http://www.lamps.sandia.gov)
- [18] Zhixin Hui, Multiple LAMMPS Script of Graphene Crystal Cell, *Appl. Mech. and Mater.*, 538, 32-35 (2014)

# MULTISCALE DEFECT MODELING: FROM FUNDAMENTAL PROPERTIES TO MACROSCOPIC EFFECTS

L. Pelaz<sup>\*</sup>, I. Santos, L. Marqués, M. Aboy, P. López and M. Ruiz

*<sup>\*</sup>Universidad de Valladolid, Spain, lourdes@ele.uva.es*

Semiconductors are intentionally or unintentionally exposed to radiation of energetic particles during processing (ion implantation for doping or ion beam nanopatterning) or during operation (radiation detectors or devices exposed to cosmic radiation). In any case, as energetic particles enter into a crystalline solid and collide with lattice atoms, defects are generated. The interaction and accumulation of structural defects in crystalline semiconductors can lead to the formation of extended defects visible by Transmission Electron Microscopy (TEM) or even to phase transformation (crystalline to amorphous). Defects can also interact with dopants and enhance dopant diffusivity or cause dopant deactivation due to the formation of electrically inactive dopant-defect clusters, which has a clear effect on the spreading and resistivity of doped regions in semiconductor devices. Defects often produce shallow or deep levels in the gap that can be detected by Deep Level Transient Spectroscopy or Photoluminescence (PL) experimental measurements. However, due to the large variety of defects that can coexist in an irradiated sample, experimental characterization techniques find it difficult to assign a given signal to a specific defect.

We use multiscale scheme to model defect generation mechanisms due to irradiation and defect evolution upon room or higher temperature annealing, as well as to gain insight into the structural, energetic, electrical and optical properties of defects and thus assist experimentalist to interpret their results and provide engineers with clues for process optimization. The multiscale simulation scheme [1] allows us to reach macroscopic scales that can be directly compared to experiments while at the same time detailed electronic, energetic and configurational properties of defects can be monitored.

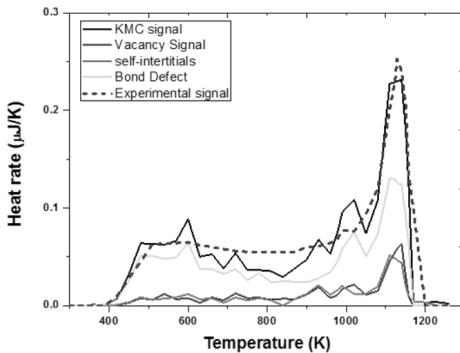
To illustrate the use of modeling to correlate microscopic defect properties to macroscopic features using different simulation techniques we will detail three examples.

## 1. KINETIC MONTE CARLO MODELING AND NANOCALORIMETRY EXPERIMENTS.

Non-lattice Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations only defects are considered (atoms in perfect lattice positions are ignored) and do not include detailed information about defect configurations. This method follows defect kinetics on the basis of the assigned defect

formation energies and activation barriers, and is able to reach space and time scales directly comparable to experiments.

When energetic ions are implanted in silicon, their energy is transferred to atoms in the lattice and some of the energy is stored as potential energy of structural defects generated as a result of the collision. During subsequent annealing defects dissolve and release the stored energy. Nanocalorimetry experiments [2-3] monitor the rate of heat release during annealing. By using KMC simulations of defect kinetics we were able to reproduce and disentangle the main features of nanocalorimetry scans, as shown in Fig. 1, for 10 keV Si implants. The heat released is related to the defect formation energy, while the annealing temperature at which the defects release their energy is related to the energy barrier that needs to be surmounted to reach a more stable defect configuration.



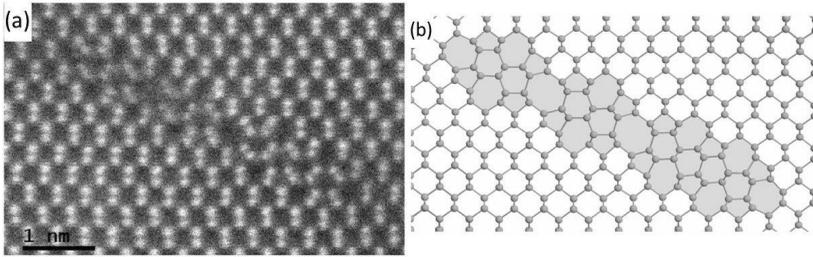
**Fig.1.** Heat release during damage annealing after  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Si implantation at 10 keV as a function of temperature. Solid black lines: KMC model results. Dashed black lines: experimental results. The signal can be decomposed into contribution of different types of defect: red lines are self-interstitials and their clusters, blue lines are vacancies and their clusters; and green lines are bond defects. The signal at low temperatures mostly corresponds to the recombination of isolated bond-defects or small amorphous pockets in the tail of the implanted region. The emergence of the peak at high temperatures correspond to the regrowth of the continuous amorphous layer.

## 2. CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS AND TEM IMAGES.

Classical Molecular Dynamics (MD) is computationally too expensive to directly reproduce the kinetics of defect evolution at a macroscopic scale, since it includes all the atoms in the sample and follows their dynamics including the vibrational atomic displacements. Simulations are limited to sizes of nanometers and the dynamics is followed up to

nanoseconds. However, this method provides valuable information about defect configurations at atomic level and the defect evolution is extracted from very high temperature anneals where the dynamics is accelerated.

Using this method, we have analyzed the detailed configurations of extended defects and compared them to images obtained by Transmission Electron Microscopy. In Fig. 2 we show the image obtained by a high-angle annular dark-field scanning TEM of a  $\{113\}$  defect generated by ion implantation in Silicon [4]. The atomic structure predicted by MD simulations agrees with the experimental values of atomic positions up to  $\pm 0.05$  nm. In this way MD simulations can provide detailed structural characterization of defects at atomic level, which can be used to validate and calibrate experimental techniques.



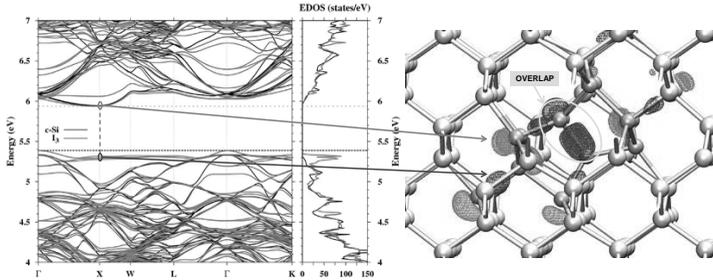
**Fig. 2.** (a) Experimental TEM image compared with (b) the structural model obtained in the MD simulation to characterize a planar  $[113]$  defects. The defect is made up of five-, six-, seven- and eight-member rings.

### 3. AB-INITIO SIMULATIONS AND SPECTROSCOPIC TECHNIQUES.

In order to model the influence of defects on electronic properties one have to resort to ab-initio simulations as this methodology includes the electronic description of atoms. However, because of the detailed description of the system, simulation sizes are limited to a few atoms.

Under specific implant and annealing conditions of Si samples (i.e. in the presence of some defects), PL spectra show characteristic peaks associated to defect induced carrier recombinations [5-6]. The difficulty to assign these peaks to specific defects has motivated the detailed analysis of modifications that defects induce in the band structure and in the electronic density of states in crystalline Si. We have studied several defects that could be responsible for the X and W lines of the PL spectra. Figure 3 illustrates the case of the tri-interstitial proposed by Carvalho et al. as responsible for the W-line [6]. The band diagram shows that the presence of the defect induces new states in the gap compared to the perfect

crystal. In particular defects states are generated near the valence band at the X point which corresponds with the minimum in the conduction band. The plot of the spatial localization of the wave-functions at the X point for the bottom of the conduction band and for the levels associated to the defect indicates that there is partial overlapping, suggesting the possibility of radiative recombination that may lead to the PL signal.



**Fig. 3.** Band plot and electronic density of states of c-Si (black lines) and of the simulation cell with the tri-interstitial defect (red lines). New bands appear at the top of the valence band. Spatial localization of the wave-functions at the X point for the bottom of the conduction band (red) and for the bands associated to the defect (blue). Atoms of the defect are colored in orange.

In conclusion, atomistic modeling is a valuable and often necessary complement to experimental characterization of defects in semiconductors. Understanding of the limitations and capabilities of different modeling techniques is key to provide detailed and useful information that can help to comprehend experimental features and to enhance the characterization capabilities.

1. L. Pelaz, L.A. Maqués, M. Aboy, P. López and I. Santos, *Eur. Phys. J. B* 72 (2009) 323.
2. R. Karmouch et al. *Phys. Rev. Lett B* 75 (2007) 75304.
3. Y. Anahory, Ph.D. thesis. University of Montréal (2011).
4. K.J. Dudeck, L.A. Maqués, A.P. Knights, R.M. Gwilliam and G.A. Botton, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 166102.
5. J. Bao, M. Tabbal, T. Kim, S. Charnvanichborikarn, J.S. Williams, M.J. Aziz, and F. Capasso, *Optics Express* 15, 6727 (2007).
6. A. Carvalho, R. Jones, J. Coutinho, and P.R. Briddon, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 155208.

## NANOPARTICLE FORMATION in Zn<sup>+</sup> ION HOT IMPLANTED Si

V.V. Privezentsev<sup>1</sup>, V.S. Kulikauskas<sup>2</sup>, V.V. Zatekin<sup>2</sup>, A.V. Goryachev<sup>3</sup>, A.A. Batrakov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics & Technology, Russian Academy of Sciences, 117218 Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*National Research University "MIET", Zelenograd, 124498 Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*National Research University "MPEI", 111250 Moscow, Russia*

The properties of metal and metal oxide nanoparticles (NPs) in semiconductor and transparent dielectric matrixes are comprehensively investigated because it's possible application in modern opto/microelectronic devices [1]. Zinc oxide NPs plays an important role since ZnO has wide direct band gap of 3.37eV and large exciton binding energy of 60meV, so these NPs can use in UV light-sources and electro luminescence displays. According to other ZnO unique properties one must note such application, as solar cells, gas and biosensors, and memory devices (memristors). Since up to now Si is widely used in microelectronics, Zn and ZnO NPs in Si substrate can play an important role, as recording unit may be formed in one chip with signal source. Here we present the investigation of NP formation in <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup> ion hot implanted Si.

The single crystal Cz n-Si(100) substrates were implanted by <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup> ions with fluence  $D=5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and energy  $E=50 \text{ keV}$ . During implantation the Si substrate the temperature was constant about 350°C. Test samples were subsequently isochronally annealed during 1h in O<sub>2</sub> atmosphere at temperatures range from 600 up to 1000°C.

The damage pattern and Zn implant profiles were investigated by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) of He<sup>+</sup> ions with energy of 1.7MeV with scattering angle of 110° using channeling technique (CT). Cross-section of test samples were visualized using scan electron microscopy (SEM) in second emission (SE) mode using Versa 3D unit with combination of energy disperse spectroscopy (EDS) microanalysis including element and phase mapping (EDAX equipment). Crater cross-section sample was made by focus ion beam (FIB) equipment. Impurity and its compound in depth profiles were investigated by time of flight-second ion mass spectrometry (TOF-SIMS) using SIMS-5 unit (Ion TOF GmbH). The crater etching with dimensions of 300×300µm was made by Cs<sup>+</sup> and O<sup>-</sup> ion beams with energy of 1keV. The analysis was made by Bi<sup>+</sup> ion beam with energy of 30keV and current of 1,2pA, raster dimensions were 100×100µm<sup>2</sup>. Ion etching crater dimensions were measured using stylus profilometer Alpha Step D-120 (KLA-Tencor). Additionally the phase content was revealed by X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) using vacuum module based on Nanofab 25 platform (NT-MDT). The energy resolution of the SPECS Phoibos 225 spectrometer detector through the Ag3d5/2 line was 0.78eV for non-monochromatic X-ray Mg K<sub>α</sub> irradiation. For the XPS spectra in depth profile analysis there was used the surface etching by Ar<sup>+</sup> ion beam with energy of 3keV and diameter of 0.7mm. The Ar<sup>+</sup> beam was strucked according the sample surface normal of an angle of 50°. The etching rate was

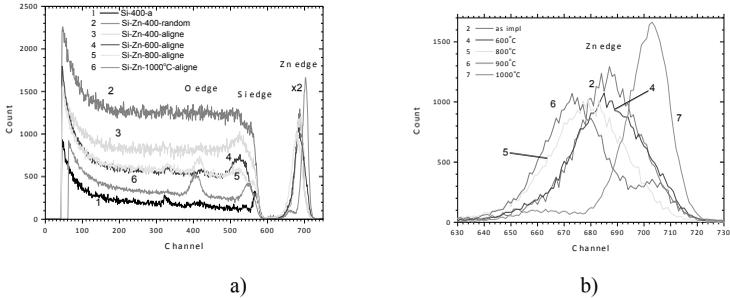


Fig.1. RBS/CT spectra: total (a), Zn edge (b)

about 1nm/min and the etching crater sizes were  $2.8 \times 4.0 \text{mm}^2$ .

From aligned and random RBS/CT spectra were determined the radiation induces point defects in Si matrix and them change during annealing step (Fig.1,a). Beside this there were revealed the implanted Zn quantity, its concentration profiles and them change during annealing step (Fig1,b). From RBS/CT random and aligned spectra of  $\text{He}^+$  ions were followed, that in as implanted sample there was no creation of amorphized layer due to radiation induced point defects and only created the damage layer, and Zn impurity profile is symmetrical. After annealing at temperatures 600-800°C the Zn concentration peak has continently decreased and moved to the smaller channel number (into the substrate body). After annealing at 900°C the Zn concentration peak has carried to decrease and began to move to the higher channel number (to the substrate surface). After annealing at 1000°C the Zn concentration peak has dramatically moved to the substrate surface. During thermal treatment the radiation induces point defects were continently annealed. After annealing at 800°C on the RBS spectra was created the oxygen peak, which confirmed the  $\text{SiO}_2$  film formation on the Si substrate surface.

From SEM-SE image (Fig.2) we have resulted that in as implanted sample the NPs with average size of 20-50nm were created in near-surface layer smaller than 100nm. These NPs consisted from the metal Zn or Zn compound phase. This followed from that data, that the NPs have bright contrast compared with Si atom matrix contrast, i.e. there atom mass are bigger than Si atom matrix mass (Z-contrast). From Versa 3D electron microscope EDS soft followed that the first phase (54at%) in implanted layer consisted from  $\text{SiK}86.2\text{at\%}/\text{OK}3.87\text{at\%}/\text{ZnL}2.4\text{at\%}$  with  $\text{CK}7.83\text{at\%}/\text{ZrL}0.4\text{at\%}/\text{PtM}2.4\text{at\%}$  technological and vacuum module contamination. In table (Fig.2) there are other parameters for all elements on EDS spectrum. EDS soft of Versa 3D unit gives us the second phase (12at%) consisted from of all higher mentioned elements. The mistake of such identifications is 30at% (unallocated phase) and 4at% (sum [mistake] phase). The first phase is concerned basically to an etching crater wall and the second, unallocated and sum phases, are

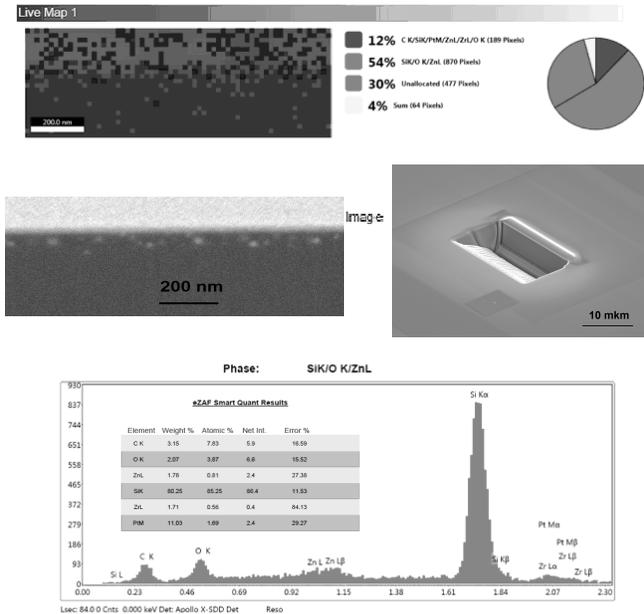


Fig.2. EDS map of all elements in as implanted sample cross-section; SEM-SE images of the etching crater vertical wall and of the etching crater general view; EDS spectrum for the biggest phase (red in a circle) of the etching crater vertical wall.

concerned basically to a sample surface (Fig.2).

From TOF-SIMS investigations (Fig.3) follow that  $Zn^+$  concentration distribution was spent along substrate depth down to 200nm with a maximum near the 70nm. The oxygen compounds are repeated the  $O^-$  distribution form and they located near the substrate surface in depth down to 150nm with a maximum near 60nm. The Zn and O compounds are located in a sample surface layer with thickness about 5nm. After annealing at 700°C beside surface  $Zn^-$  concentration peak there are revealed two other peaks: narrow at depth of 20nm and broad flat at depth range of 50-90nm. Beside surface concentration peak the  $ZnO^-$  profile has a peak at a depth of 20nm as other oxygen compound peaks. So, in finish reason follows that in near surface layer there are presented the mixture of  $SiO/SiO_2$  and  $Zn/ZnO$  phases.

On Fig.4,a there are presented the profiling  $Zn\ 2p_{3/2}$  XPS spectra for as implanted sample (a) and for annealed at 700°C (b). From these spectra in Fig.1,a it is clear that the Zn XPS signal from the surface is not. The Zn signal starts to appear at a depth of 5 nm and reaches a maximum at a depth of 60 nm. Maximum Zn XPS signal does not change with changes in investigation depth. This maximum corresponds to the value of 1021.70eV for the neutral Zn atom [2]. From the spectra in Fig.4,b follows

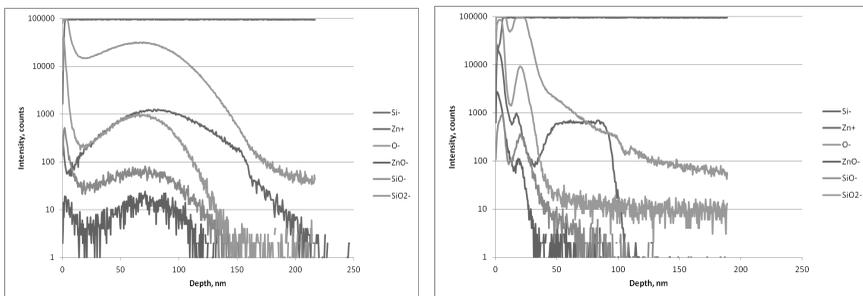


Fig.3. Zn impurity and its compound in depth profiles: as implanted (a), annealed at 700°C (b).

that at the surface the Zn XPS signal has a maximum value. With increasing of investigation depth the XPS signal initially decreases to a depth of 5nm and then begins to increase and reaches a maximum at a depth of 60 nm. In this case, there is observed the constant change in position of Zn XPS signal maximum. On the surface its value is 1022.88eV, which corresponds to two phases, namely, Zn and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [2]. Contrarily at a depth of 60nm this value is 1022.15eV, which corresponds to a neutral Zn atom [2].

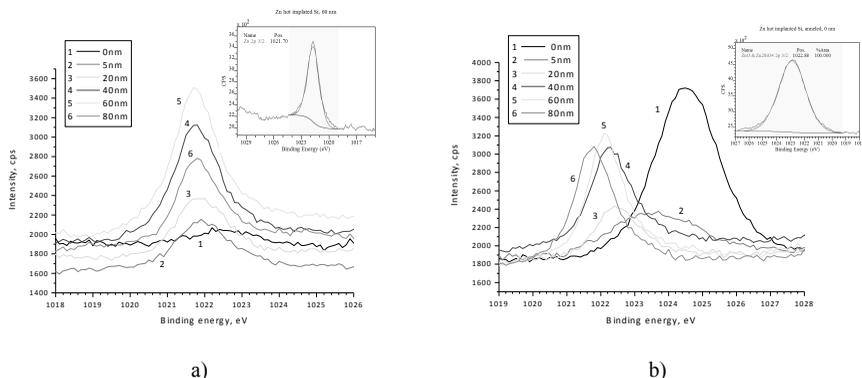


Fig.4. Zn 2p<sub>3/2</sub> XPS spectra: as implanted (a) and annealed at 700°C(b).

1. M. Vaseem, A. Umar, Y.-B. Hahn. Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, USA: American Scientific Publishers, Ch.4, pp.1–36, 2010.
2. NIST X-ray Photo-electron Spectroscopy Database, version 4.1 (<http://srdata.nist.gov/xps>).

# SILICON ION IRRADIATION INTO MANGANESE IMPLANTED GALLIUM NITRIDE DMS

Nana Pradhan<sup>\*</sup>, S. K. Dubey<sup>#</sup>

<sup>\*</sup>*Department of Physics, Ruia College, Mumbai, India,  
e-mail:nana.pradhan@gmail.com;*

<sup>#</sup>*Department of Physics, University of Mumbai, Mumbai, India*

Dilute magnetic semiconductors (DMSs) have gained considerable attention for the potential applications in electronics and optoelectronic devices, such as blue ultra-violet light emitting diodes and laser diodes, as well as high-temperature and high energy devices [1-3]. The (Ga,Mn)N dilute magnetic semiconductor prepared by 325 keV Mn<sup>++</sup> ion implanted into gallium nitride for the fluence of  $2 \times 10^{16}$  ions cm<sup>-2</sup>. This sample again were irradiated using 5 MeV Si<sup>++</sup> ions at 350 °C. The effect of 5 MeV Si<sup>++</sup> ions irradiation into (Ga,Mn)N dilute magnetic semiconductor were studies using AFM, SE, PL and SQUID techniques. The surface roughness of sample implanted and after irradiated with silicon ions were found to 2.9661 and 0.3564 nm respectively. The power spectral density (PSD) with fractal model analysis revealed the surface smoothness after irradiation of sample. Spectroscopic ellipsometry showed that the energy band gap reduces due to silicon ions irradiation from 3.07 and 2.78 eV. However, the refractive index was found to increase from 2.63 and 2.69. SQUID studies showed an enhancement in magnetic properties after irradiation with silicon ion. The Curie temperature estimated from zero field and field cooled curves for as-implanted and after irradiated GaN samples was found to 310 and 326 K.

1. K. Ando, Applied Physics Letter, 82, 1, 100-102, 2003.
2. Ying Shi, Yong-xing Zhang, Physica B, 388, 2007, 82-86.
3. E. F. Schubert, I. D. Goepfert, Applied Physics Letter, 71, 22, 1997, 5224-5226.

**ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ТРЕКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
НАНОКЛАСТЕРОВ InAs В КРЕМНИИ И ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ**  
**ION-BEAM FORMATION AND TRACK MODIFICATION OF InAs  
NANOCLUSTERS IN SILICON AND SILICON DIOXIDE**

Ф.Ф.Комаров<sup>1</sup>, О.В.Мильчанин<sup>1</sup>, В.А.Скуратов<sup>2</sup>, М.А.Моховиков<sup>1</sup>, A.Janse van Vuuren<sup>3</sup>,  
J.N.Neethling<sup>3</sup>, E.Wendler<sup>4</sup>, Л.А.Власукова<sup>5</sup>, И.Н.Пархоменко<sup>5</sup>, В.Н.Ювченко<sup>1</sup>  
F.F.Komarov<sup>1</sup>, O.V.Milchanin<sup>1</sup>, V.A.Skuratov<sup>2</sup>, M.A.Makhavikou<sup>1</sup>, A.Janse van Vuuren<sup>3</sup>,  
J.N.Neethling<sup>3</sup>, E.Wendler<sup>4</sup>, L.A.Vlasukova<sup>5</sup>, I.N.Parkhomenko<sup>5</sup>, V.N.Yuvchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7,  
220108 Минск, Беларусь, e-mail: komarovf@bsu.by;*

<sup>2</sup>*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

<sup>3</sup>*Centre for HRTEM, Nelson Mandela Metropolitan University, Port Elizabeth, South Africa*

<sup>4</sup>*Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany*

<sup>5</sup>*Белгосуниверситет, ул. Курчатова, 5, Минск, 220045, Беларусь*

The implantation – synthesized InAs nanoparticles in silicon and silicon dioxide were irradiated by 167 MeV Xe ions with a fluence of  $3 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Annealing – and swift ion irradiation – induced size shape and structural transformations in InAs nanoparticles were studied. The InAs nanoparticle alignment along the Xe ion trajectories as well as particle elongation in SiO<sub>2</sub> were observed.

## **Введение**

В последние годы большое внимание исследователей уделяется решению проблемы создания комбинированных систем микроэлектроники и фотоники на кремнии, а также замены электронной межэлементной коммутации в кремниевых высокоинтегрированных системах на более быструю оптическую. Пока имеется только весьма ограниченный успех в кремниевой оптоэлектронике из-за отсутствия эффективного источника излучения – светодиода или лазера. Кремний – непрямозонный полупроводник, в связи с чем и не является удобным материалом для этих целей. В ряде недавних работ как авторов доклада [1], так и других групп исследователей рассматривается возможность контролируемого формирования нанокристаллов прямозонных полупроводников A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>, включая узкозонные, такие как InAs, InSb, GaSb, путём пересыщения кремния примесями III-го и V-го типа с последующими термообработками (длительными равновесными или быстрыми). Наблюдается интенсивная фотолюминесценция таких нанокристаллов в ближнем ИК-диапазоне длин волн: 0,75 ÷ 1,1 эВ. Основное внимание исследователей сейчас нацелено на выяснение механизмов люминесценции таких нанокристаллов в кремниевой матрице и путей управления распределением нанокристаллов по размерам

и связанными с ним интенсивностью и частотными характеристиками фото- и электролюминесценции.

Последующее облучение такой системы ионами средних и высоких энергий позволяет изменять распределение сформированных нанокластеров по размерам и селективно управлять этими распределениями [2].

В данной работе нанокластеры InAs синтезировались в Si и SiO<sub>2</sub> высокодозной ионной имплантацией с последующей термообработкой и/или облучением высокоэнергетическими ионами ксенона.

### **Методика**

Пластины монокристаллического кремния (100) n-типа с тонким слоем SiO<sub>2</sub> (40 нм) или структуры с термически выращенным SiO<sub>2</sub> толщиной 0,6 мкм на кремнии облучались вначале ионами As (170 кэВ,  $3,2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>), а затем ионами In (250 кэВ,  $2,8 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) при 550 °С. Часть образцов после этого прошла термообработку при 900 °С в среде аргона для преципитации нанокластеров InAs: 45 мин для системы SiO<sub>2</sub>(40 нм)/Si и 30 мин для системы SiO<sub>2</sub>(600 нм)/Si. Тонкий слой SiO<sub>2</sub> на монокристаллический кремний наносился с целью подавления диффузии внедренной примеси через поверхность образца при термообработках. Затем часть отожженных и часть не прошедших термообработку образцов облучалась высокоэнергетичными ионами Xe<sup>+</sup> (167 МэВ,  $3 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>). Температура облучения ионами ксенона – комнатная.

Для анализа распределения концентрации внедренной примеси по глубине, структурных и оптических свойств исследуемых систем использовали метод резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия под двумя углами (0° и 50°), просвечивающей и cross-section электронной микроскопии (ТЕМ, ХТЕМ), комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ).

### **Результаты и обсуждение**

На рис. 1 представлены профили распределения концентрации внедренных атомов In и As по глубине в системе SiO<sub>2</sub>(40 нм)/Si. Как видно, «горячие» условия имплантации приводят к уширению концентрационных профилей атомов обоого сорта по сравнению с расчетными распределениями в рамках программы SRIM 2007. В максимуме профиля концентрация снижается от 6,5 ат. % (SRIM) до 5 ÷ 5,5 ат. %. За счет эффектов распыления мишени и неравновесной диффузии наблюдается значительное перераспределение атомов примеси к поверхности. При горячей имплантации потеря внедряемых атомов обоого сорта составляет около 12 ат. %.

Последующий высокотемпературный отжиг приводит к более существенному перераспределению внедренной примеси в обеих системах. Эти эффекты слабее выражены для системы  $\text{SiO}_2(0,6 \text{ мкм})/\text{Si}$ . Не обнаружено заметного изменения формы концентрационных распределений при последующем облучении систем ионами Хе.

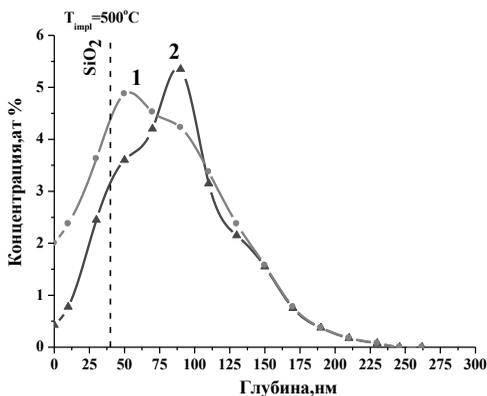


Рисунок 1 – Определённые экспериментально методом POP профили In и As после «горячей» имплантации:

- 1 –  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si} \leftarrow \text{As}$  (170 кэВ,  $3,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ),
- 2 –  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si} \leftarrow \text{In}$  (250 кэВ,  $2,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )

На основании ПЭМ-микроизображений получена информация о слоевой плотности и распределении нанокластеров по размерам (рис. 2а и б), а также проведена оценка количества внедренных атомов мышьяка и индия, находящегося в кластерах.

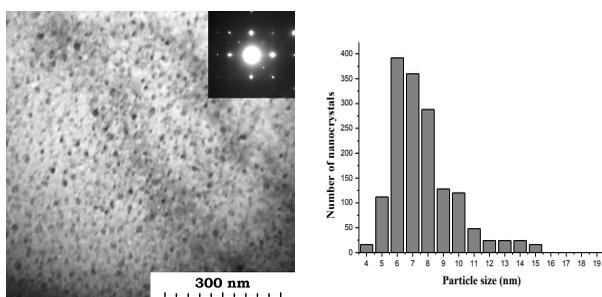


Рисунок 2 — Светлопольная ПЭМ микрофотография образца кремния с нанокластерами  $\text{InAs}$  (А) и распределение нанокластеров по размерам (В); на вставке (А) - картина электронной дифракции

Средний размер кластеров составляет 7 нм для системы  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$  и 3 нм для системы  $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$ . Последующая термообработка при  $T = 900^\circ\text{C}$  вызывает увеличение среднего размера нанокластеров до 10 нм и 6 нм в структурах  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$ .

Облучение ионами Хе стимулирует дальнейший рост размеров нанокластеров как в неотожженных, так и в предварительно прошедших термообработку образцах  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$  (рис. 3). В обоих случаях кластеры находятся в кристаллическом состоянии (Муаров-контраст).

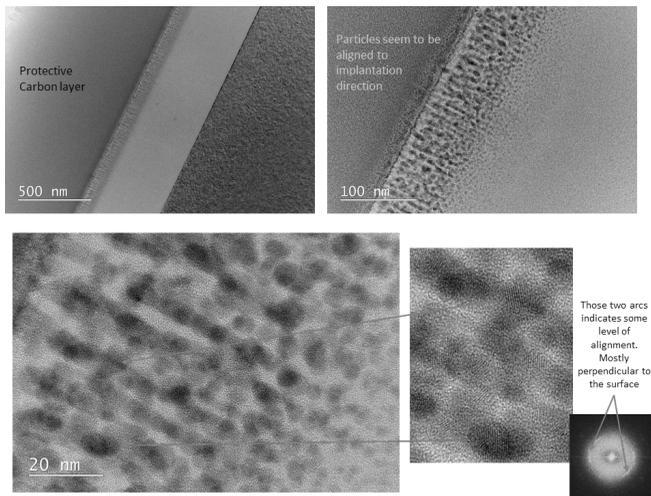


Рисунок 3 – Микрофотографии в режиме «cross-section» образца диоксида кремния с нанокластерами InAs

В крупных нанокристаллах наблюдается большое количество микродвойников. В системах  $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$  после облучения ионами Хе обнаружено упорядочение нанокластеров вдоль направления падающего ионного пучка. Часть нанокластеров изменили форму от сферической к эллиптической с большей осью перпендикулярно поверхности образца. На основании расчетов в рамках модифицированной модели термопика обсуждены эффекты структурной перестройки в обеих рассматриваемых системах.

1. F. Komarov, L. Vlasukova, M. Greben, O. Milchanin, J. Zuk, W. Wesch, E. Wendler, A. Togambaeva, Nucl. Instr. and Meth. 307 (2013) 102 – 106.
2. A. V. Krashennnikov, K. Nordunol, J. Appl. Phys. 107 (2010) 071301 (70 pp.).

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ПОРООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ СЕРЕБРА

## STRUCTURAL CHANGES AND FORMATION OF POROUS IN SILICON DURING IMPLANATION WITH SILVER IONS

В.В. Воробьев<sup>1</sup>, Ю.Н. Осин<sup>1</sup>, В.Ф. Валеев<sup>2</sup>, В.И. Нуждин<sup>2</sup>, А.Л. Степанов<sup>1,2</sup>

V.V. Vorobev<sup>1</sup>, Y.N. Osin<sup>1</sup>, V.F. Valeev<sup>2</sup>, V.I. Nuzhdin<sup>2</sup>, A.L. Stepanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Россия, e-mail: [slava.v679@gmail.com](mailto:slava.v679@gmail.com);

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, Казань, 420029, Россия

A data on a modification of the *c*-Si surface and a formation of porous Si (PSi) using high-dose low-energy implantation with Ag<sup>+</sup>-ions was presented. The ion implantation with an energy of 30 keV, a constant dose of  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and a varied current density from 2 to 25  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> was carried out. Scanning electron microscopy (SEM) images were used to observe morphology changes of Si surface with formed silver nanoparticles.

Относительно недавно нами был предложен и апробирован способ получения пористого кремния (PSi), основанный на методе высокодозовой низкоэнергетической имплантации ионами благородных и переходных металлов [1, 2]. В настоящее время для формирования PSi используется имплантация ионами инертных газов (Kr<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>), причем для стимулирования образования наноразмерных пор проводится постимплантационный отжиг [3]. В представляемой работе приведены новые результаты по модификации поверхности монокристаллического *c*-Si при ее имплантации ионами Ag<sup>+</sup> при постоянной дозе и различных значениях плотности тока в ионном пучке.

Имплантация *c*-Si с кристаллографической ориентацией поверхности (100) проводилась ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при фиксированной дозе облучения  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и вариации плотности тока в ионном пучке от 2 до 25 мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3. Морфологические наблюдения были выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss), оснащенным детектором дифракции отраженных электронов (ДОО) HKL NordLys (Oxford Instruments).

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения *c*-Si облученного ионами Ag<sup>+</sup> при следующих значениях плотности тока в ионном пучке: 2, 8, 15 и 25 мкА/см<sup>2</sup>. Ранее в работах [1, 2] сообщалось об образовании PSi при 8 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 1б). Для образца, полученного при меньшей плотности тока 2 мкА/см<sup>2</sup> (рис. 1а) морфология поверхности

является схожей с рис. 1б, однако размеры пор в структуре P-Si выглядят несколько меньше. При повышении плотности тока имплантации (рис. 1в и 1г) на поверхности *c*-Si пористая структура, в явном виде, не просматривается.

Для всех образцов на поверхности имплантированного *c*-Si наблюдаются ионно-синтезированные наночастицы серебра (НЧ Ag), присутствующие на СЭМ-изображениях в виде белых пятен. Все НЧ Ag можно разделить по средним размерам условно на две группы: 1) мелкие (~10 нм) и 2) крупные (~40 нм) наночастицы. При этом, мелкие НЧ Ag распределяются достаточно однородно по поверхности образцов. Крупные НЧ Ag группируются по условным окружностям, и как видно для рис. 1а и 1б, такие места скопления крупных наночастиц соответствуют стенкам пор в структуре P-Si. Несмотря на то, что на рис. 1в и 1г, образование пор плохо-различно, расположение крупных НЧ Ag выглядит подобными концентрическими кругами, как и при меньших токах, что позволяет говорить об образовании квазипористой неглубокой структуре на поверхности Si, имплантированной при высоких токах. Отметим также, что с увеличением плотности тока происходит образование более крупных НЧ Ag, аналогично тому, как это наблюдалось для ионно-синтезированных НЧ Ag в облучаемых стеклах [4].

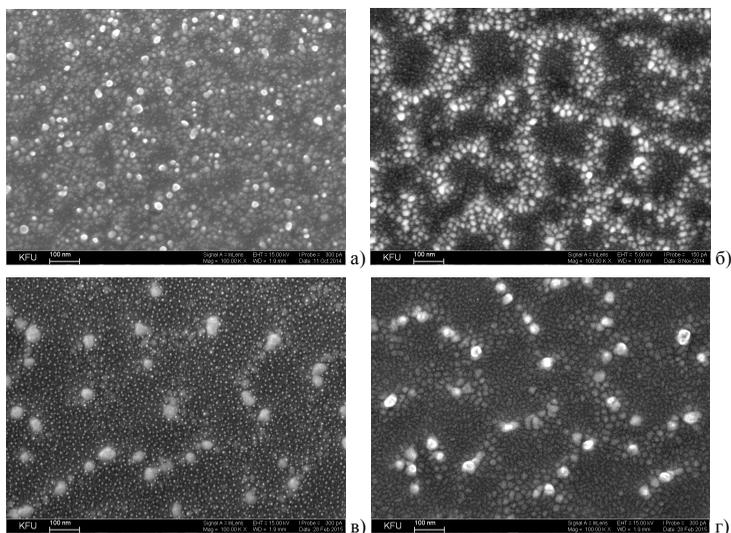


Рис. 1. СЭМ-изображения *c*-Si, имплантированного ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ при дозе облучения  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке: а) 2; б) 8; в) 15 и г) 25 мкА/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 изображены дифракционные картины исходного необлученного и имплантированного *c*-Si ионами  $\text{Ag}^+$  с плотностью тока в ионном пучке 2 и 8  $\text{мкА/см}^2$ . ДОЭ-картина *c*-Si (рис. 2а) состоит из ярко выраженных полос Кикучи. Для образца, полученного имплантацией при малом токе 2  $\text{мкА/см}^2$ , в ДОЭ-картине наблюдается суперпозиция сигнала от кристаллической подложки *c*-Si в виде размытых линий Кикучи и от аморфного приповерхностного PSi-слоя в виде диффузных колец (рис. 2б). В случае образца, сформированного при большем токе 8  $\text{мкА/см}^2$ , ДОЭ-картина характеризуется только аморфными кольцами при отсутствии линий Кикучи. Это позволяет предполагать о большей степени аморфизации приповерхностного слоя Si при имплантации более высокими плотностями тока в ионном пучке. ДОЭ-картины для образцов облученных при плотностях тока 15 и 25  $\text{мкА/см}^2$  выглядят подобными изображению, приведенному на рис. 2в.



Рис. 2. Экспериментальные ДОЭ-картины: а) исходного *c*-Si; и PSi сформированного имплантацией *c*-Si ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ при дозе облучения  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/ $\text{см}^2$  и плотности тока в ионном пучке: б) 2; в) 8  $\text{мкА/см}^2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту РФФИ13-02-12012\_офи.

1. A.L. Stepanov, A.A. Trifonov, Y.N. Osin, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin. New way for synthesis of porous silicon using ion implantation. Optoelectr. Adv. Mat. – Rapid Comm. (2013) V. 7, № 9-10, P. 692-697.

2. А. Л. Степанов, В.И. Нуждин, В. Ф. Валеев, Ю.Н. Осин. Способ изготовления пористого кремния. Патента РФ на изобретение (2015) № 2547515.

3. В.В. Козловский, В.А. Козлов, В.Н. Ломасов. Модифицирование полупроводников пучками протонов. Обзор. Физика и техника полупроводников. (2000) Т. 34, №2, С. 129-147.

4. А.Л. Степанов. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен Lambert Acad. Publ. 2014. 353 p.

## ION-INDUCED AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY OF SOME Al-Mg ALLOYS

A.V. Naumkin, A. Yu. Pereyaslavtsev

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, 28 Vavilov St., 119991 Moscow,  
Russia, [naumkin@ineos.ac.ru](mailto:naumkin@ineos.ac.ru)

Dukhov Research Institute of Automatics, 22 Sushchevskaya St., Moscow, 127055, Russia

Bombardment of solid targets with medium-energy ions leads to many secondary effects. One of them is the emission of secondary electrons. In some cases, Auger-electron emission is observed [1-3]; it is necessary to produce an inner-shell vacancy in the target atom. The vacancy production is a very selective process which depends on projectile-target atom combination and projectile energy. For the ionisation of the inner shell of the target atom by a quasi-molecular mechanism, the primary ion with energy in keV region is needed. Therefore, vacancy generation occurs in collision cascade region. Taking into account the relationship between vacancy and collision cascade lifetimes it may be concluded that most of the Auger electrons are emitted from the moving particles. Next phenomenon is sputtering, which leads to the appearance of the sputtered particles with vacancy in the inner shell. In this case, Auger electron emission from sputtered atoms and/or ions is observed [4]. Thus, from the spatial point of view, emission from moving, rest and sputtered atoms is possible. Therefore, all corresponding Auger spectra should be dependent on emission angle. For Al and Mg atoms, inner-shell vacancy can be formed both in symmetrical Mg-Mg and Al-Al and  $\text{Ar}^+$ -Mg and  $\text{Ar}^+$ -Al collisions. In the first case Auger electron emission can be realised with various ions whose energy is large the threshold energy. The threshold energy for formation of 2p-vacancy is lower in symmetrical collisions than in asymmetrical collisions because of symmetry. The relative contribution of symmetrical and asymmetrical collisions depends on atomic concentration ( $n$ ) as  $n^2$ . So in monoatomic samples the main contribution in Auger emission is related to symmetrical collisions. On other hand, all atomic-like peaks exhibit Doppler shifts which can mainly related to violent asymmetrical collisions [2,3].

In this work we are concerned with  $\text{Ar}^+$  excited L-shell Auger electron emission from some Al-Mg alloys with emphasis on relation between atomic-like and bulk-like emission, the role of symmetrical and asymmetrical collisions in Auger electron yield and appearance of Doppler effect in angular resolved Auger spectra.

XPS measurements were performed with Theta Probe (ThermoFisher Scientific, Great Britain) using a monochromatic Al  $K\alpha$  X-ray source (1486.6 eV). The photoelectron spectra and ion-induced Auger spectra were measured at room temperature, and the pressure in the sample analysis chamber was  $\sim 1 \times 10^{-7}$  and  $3 \times 10^{-5}$  Pa, respectively. The binding energy scale was calibrated against the peaks of Au  $4f_{7/2}$  (83.96 $\pm$ 0.02 eV), Ag  $3d_{5/2}$  (368.21 $\pm$ 0.02 eV) and Cu  $2p_{3/2}$  (932.62 $\pm$ 0.02 eV). Photoelectron spectra were recorded at fixed energy resolution with a step of 0.1 eV. The electron analyzer pass energy was 200 eV for the survey spectra, 40 eV for the high resolution and 1 eV for Auger spectra. Ion-induced Auger spectra were recorded with 2 keV  $\text{Ar}^+$  ions and emission current of 10 mA. Angle of incidence of  $\text{Ar}^+$  ions was 45°. Surface normal of the sample holder forms a 53° angle with the axis of the hemispherical analyzer. The samples were mounted on a holder using copper clips. The pass energy of the analyzer was 160 eV for the survey spectra, 20 eV for the narrow photoelectron scans and 80 eV for C KVV Auger spectra.

The surface composition of the samples was determined by X-ray photoelectron spectroscopy after surface cleaning with Ar ion bombardment. The quantification data are presented in Table 1.

Table 1. Surface composition of the Al-Mg alloys

	Al	O	Mg	Si	C	Cr	Fe	Ni	Zn	Cu	Mn
1	71.6	6.4	1.0	17.6			1.4	1.1		1.1	
2	58.5	11.8		16.7	7.4	3.5	1.6	0.3	0.2		
3	52.2	18.1		17.7	6.1	2.4	1.6	1.4	0.6		
4	66.6	8.7	0.2	17.9		3.1	1.2	0.3		1.5	1.2
5	85.6	10.4	4.0								

Fig. 1. shows the  $N(E)$  energy and  $dN(E)/dE$  energy distributions of electrons emitted from Al-Mg alloys. The spectra were measured without angle resolution. The Auger peaks are referred according to accepted designations. The positions of the peaks are rather independent on the sample studied. It was found that  $P_a/P_b$  ratio depends on a sample composition, while  $P_1/P_a$  and  $P_2/P_a$  ratios are rather constant. The  $P_a/P_b$  ratio reflects dependence of the sputtering yield on a sample composition. The  $P_1/P_a$  and  $P_2/P_a$  ratios are indicator of chemical states of Al atoms [5] and related to  $\text{Al}^0$  state. It is in accordance with XPS data. The main difference in the  $N(E)$  spectra is behaviour of true secondary electron intensity which is strongly depends on surface composition. It should be noted that information depth of true secondary electrons is much more than that of the LMM Auger electrons and allows detecting interface proximity

during depth profiling of multilayer structures [6]. Thus, a small difference in surface composition does not affect chemical state of Al atoms but influences sputtering yield.

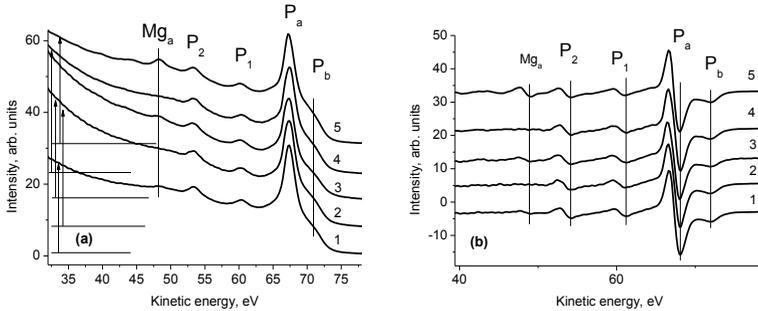


Fig. 1. Auger-spectra of the samples 1-5 in the  $N(E)$  (a) and  $dN(E)/dE$  mode (b), the spectra in the  $N(E)$  mode are normalized by intensity of  $P_a$  peak.

The peculiarities mentioned above are enhanced in angle resolved spectra. The Auger spectra of sample 5 are presented as an example. Kinetic energies of the peaks are presented in Table 2. It is clear seen the dependence of the Doppler shifts on emission angle and that different Auger peaks exhibit different shifts. The behaviour of Doppler shifts reflects the geometry of experimental conditions. The similar behaviour is a characteristic of other sample investigated. One can expect that the largest shift should be observed at glancing emission angle and the contribution of asymmetric collision is larger than that at angles close to the surface normal.

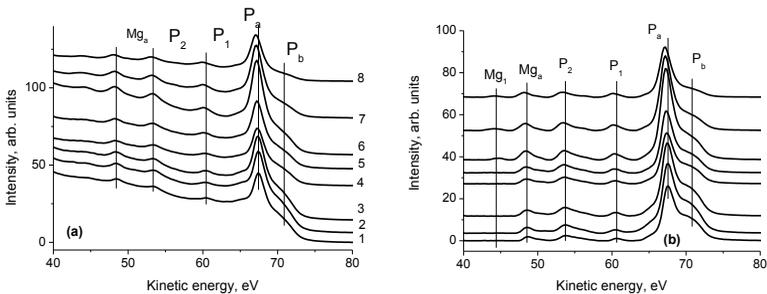


Fig. 2. Auger-spectra of the sample 5 at various emission angle: as recorded (a) and after background subtraction including a part of bulk-like signal (b); 1-  $23.75^\circ$ , 2- $31.25^\circ$ , 3- $38.75^\circ$ , 4- $46.25^\circ$ , 5- $53.75^\circ$ , 6- $61.25^\circ$ , 7- $68.75^\circ$ , 8- $76.25^\circ$ .

It should be noted that the Auger spectra presented in Fig. 2 were recorded simultaneously and they show angular dependence of sputtering yield. The largest sputtering yield is observed at emission angle of 61.25°, while the least one - at 76.25°.

Table 2. Kinetic energy of Auger peaks of sample 5, dependence on emission angle.

Peak	Emission angle							
	23.75°	31.25°	38.75°	46.25°	53.75°	61.25°	68.75°	76.25°
P <sub>a</sub>	67.47	67.45	67.32	67.33	67.27	67.18	67.16	67.14
P <sub>1</sub>	60.39	60.28	60.35	60.29	60.06	60.11	59.97	59.94
P <sub>2</sub>	53.26	53.34	53.26	53.20	53.18	53.31	53.14	53.07
Mg <sub>a</sub>	48.40	48.34	48.28	48.25	48.14	48.11	48.21	48.03
Mg <sub>1</sub>	44.63	44.47			44.29	44.16	43.84	43.75

Thus, our measurements show that atomic-like electron emission at small emission angles comes mainly from asymmetric collisions and from sputtered atoms. In case of low Mg amount, the role of symmetrical Mg-Mg collision is negligible in comparison with that of Ar<sup>+</sup>-Mg and Al-Mg collisions. In fact, in his case the largest Doppler shift was recorded which indicates that Ar<sup>+</sup>-Mg collisions give the main contribution in Auger intensity.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project 15-03-01025.

1. M. Commisso, M. Minniti, A. Sindona, A. Bonanno, A. Oliva, R.A. Baragiola, P. Riccardi, Nucl. Instrum. and Meth. B 256 (2007) 474
2. A. Oliva, A. Bonanno, M. Camarca, F. Xu Nucl. Instrum. and Meth. B B58 (1991) 333
3. F. Xu, F. Ascione, N. Mandarino, P. Zoccali, P. Calaminici, A. Oliva, A. Bonanno, N. Russo, Phys. Rev. B 48 (1993) 9987
4. J. Kempf, G. Kaus, Appl. Phys. 13 (1977) 261
5. A.V. Naumkin and V.M. Shustriakov, IB-SA 90. A conference on analysis by a combination of ion beam (accelerator-based) and surface specific techniques. Namur, Belgium, 1990, 101.
6. A.V. Naumkin and L.A. Vasilyev. J. Vac. Sci. Technol. A12, (1994) 790.

## EXPERIMENTAL STUDY AND MD SIMULATION OF DAMAGE FORMATION IN GaN UNDER ATOMIC AND MOLECULAR ION IRRADIATION

P.A.Karaseov<sup>1</sup>, A.I.Titov<sup>1</sup>, K.V.Karabeshkin<sup>1</sup>,  
M. W. Ullah<sup>2</sup>, A. Kuronen<sup>2</sup>, F. Djurabekova<sup>2</sup>, K. Nordlund<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Physical Electronics, St. Petersburg State Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya st., St. Petersburg, Russia, e-mail: platon.karaseov@spbstu.ru*

<sup>2</sup> *Department of Physics, University of Helsinki, P.O. Box 43, FIN-00014, Finland*

Ion-beam modification is widely used technique of material properties modification. It is used to selectively and precisely introduce dopants, dry etching, electrical isolation production and carrier and PL lifetime tuning. It is obvious that fast ion irradiation produces radiation damage in solids [1]. Cluster ion beams came to technology give some more nice possibilities like ultra-shallow doping, enhanced analysis techniques, superfine polishing, and thin film deposition. Bombardment of semiconductors with cluster ions often results in an enhanced buildup of stable lattice defects near the sample surface. This effect is often referred to as *molecular effect* (ME) [2].

Gallium nitride (GaN) is a wide bandgap (3.4eV) semiconductor with some superior properties promising for wide range of applications in high power electronics, microwave and opto-electronic devices [3]. Ion beam related techniques are attractive choice in GaN technology. So, it is vital to study irradiation defect formation to understand fundamental processes and improve device performance. It was experimentally established that irradiation of GaN by molecular ions results in higher efficiency in damage production than their constituent single ions [4-6]. We also have experimentally shown the nonlinear shortening of PL decay time when GaN was irradiated by molecular ions compare to atomic light ions [7]. In this work, we carried out experimental studies and cumulative MD simulation of structure damage formation in GaN bombarded with atomic (F and P) and molecular (PF<sub>2</sub> and PF<sub>4</sub>) ions with energy 0.6 keV/amu at room temperature. Additionally, heavy single Ag (108 amu) ion was used to compare its radiation effects with PF<sub>4</sub> (107 amu) and other ions.

Silicon doped wurtzite (0001) GaN epilayers, grown by metal-organic vapor phase epitaxy at Ioffe Institute (St. Petersburg, Russian Federation), 2 μm thick, on *c*-plane sapphire substrates, were implanted at room temperature with atomic F, P, Ag and molecular PF<sub>2</sub>, PF<sub>4</sub> ions with energy 0.6 keV/amu. Implantation was carried out at room temperature at 7° off the [0001] direction to minimize channeling effects. The irradiation conditions for ions used in this study comply with requirements of meaningful data analysis given in [6]. Following

parameters were kept constant: ion energy normalized to amu, ion fluence normalized to the number of displacements per target atom (DPA), and ion beam flux normalized to  $\text{DPA s}^{-1}$ .

The irradiation processes were simulated by using the classical MD method with the PARCAS code [8 – 10]. The wurtzite-structured GaN cells were constructed with an open surface in the [0001] direction. The inter-atomic potential used to describe GaN substrate was developed by Nord et al. [11]. The simulation cell size was  $414 \times 386 \times 402 \text{ \AA}^3$ . The cell was relaxed at 300 K before beginning of calculations. Irradiation simulations were done by F, P,  $\text{PF}_2$ ,  $\text{PF}_4$  and Ag with energies equal to used in the experiments. The interactions of atoms in the  $\text{PF}_n$  molecules were described by Lennard-Jones potential as discussed in [12]. Ion was placed above the simulation cell surface, and directed towards it at an angle tilted  $7^\circ$  with respect to the sample normal. The simulation cell containing a total of 5.5 million atoms was equilibrated at 300 K using Berendsen temperature. Periodic boundary conditions were applied in the lateral directions. Atoms of the bottom layer were fixed to avoid cell drifting. The one-impact simulation time was 20 ps. After each impact the damaged simulation cell was randomly shifted in x and y directions, then periodic boundary conditions were applied again. The damage was analyzed using Voronoy polyhedra centered on each initial atom position at the end of each impact simulation. Polyhedra with no atoms were labeled vacancies, polyhedra with 2 or more atoms - interstitials. Defect cluster formation analysis was also done by calculating the distance from each defect to all other defects. All defects that were within a fixed cut off radius (one and half lattice constant 3.116 Å) were interpreted to be a part of the same defect cluster. Fifty cumulative irradiations were done by each projectile type on random surface positions. Three independent cumulative calculation sequences were completed to improve statistics.

Fig 1 shows damage distributions extracted from RBS/C spectra after irradiation to a doses corresponding to similar number of displacements per target atom (DPA). Two defect peaks are seen on all curves, arisen from damage accumulated in the bulk (BDP) and thin surface amorphous layer (SAL) [4-6]. It is seen that atomic P ions and molecules form BDP at almost same depth. Amount of bulk damage after P ions is slightly lower. Heavy Ag ions leave deeper and somewhat more pronounced BDP. On the other hand, molecules are much

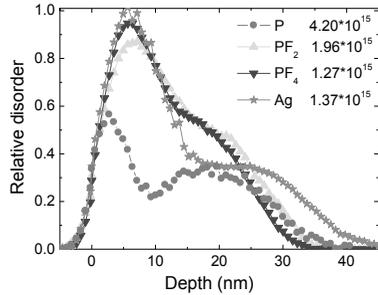


Fig.1. Relative disorder in GaN target after irradiation with different ions as indicated. Fluencies are also shown in  $\text{cm}^{-2}$ .

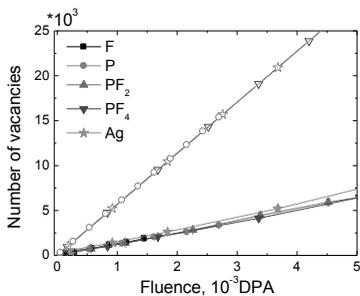


Fig.2. MD simulated (closed symbols) and defined by TRIM (open symbols) point defect number in GaN target as a function of ion fluence expressed in a number of displacements per atom in simulation cell.

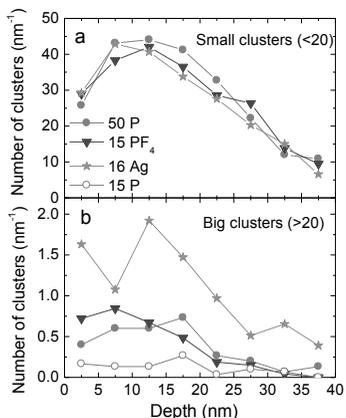


Fig.3. MD simulated distributions of small (a) and big (b) defect cluster number formed in GaN by different ions after sequential impacts (as shown) equal to  $2.7 \times 10^{-3}$  DPA

simulation to a fluence of  $2.7 \times 10^{-3}$  DPA. This value corresponds to 50, 15 and 16 ions for P,  $\text{PF}_4$  and Ag ions respectively. Number of small (2-20 defects) and big ( $>20$  defects) clusters per unit depth are shown in figure 3(a) and 3(b). In Fig. 3(a) no significant difference in small cluster formation is seen; indeed, light P, heavy Ag and molecular  $\text{PF}_4$  ions produce almost same small cluster distributions. However, in Fig. 3(b) it is seen that in the surface vicinity molecules produce more big clusters than atomic P ions. Silver produces higher number of big defect clusters than others at all target depths.

effective in SAL formation than both P and Ag ions and efficiency of that process increases with molecule size as well as atom mass. Thickness of surface amorphous layer produced by Ag ions exceeds that of light ions but is below one produced by molecular  $\text{PF}_4$  having same mass.

Fig. 2 shows accumulation of total amount of vacancies produced by different projectiles with cumulatively increasing number of impacts scaled to similar DPA in calculation cell. Overall defect number is lower than that predicted by TRIM, which suggest strong dynamic annealing. Quantity of point defects increase almost linearly for all projectiles. Number of defects produced by heavy Ag is slightly higher at high doses and we found almost no difference in total amount of point defects generated by molecular and light atomic ions.

Apart from simple point defect number, difference in defect cluster production by atomic and molecular ions can appear. Fig. 3 presents depth distributions of defect clusters consists of vacancies and interstitials produced by different projectiles after cumulative

Our results suggest strong influence of collision cascade density on big defect cluster production. Indeed, in the case of molecular ion implantation, this density increases at the surface due to overlapping of individual collision cascades formed by comprising atoms. Heavy Ag ion forms dense cascade along its entire path. In-target atom interaction scenario changes from simple two-body collision treated by binary collision approximation. Increased number of simple point defects appears in a small volume within cascade. Moreover, all the atoms in some small volumes can be set into motion giving rise to disordered region in the form of defect cluster. It is obvious that such defect clusters will be stable and operate as damage nucleation sites, which, in turn, will also enhance damage accumulation seen on experimental data at higher doses.

Authors are grateful to Wsevolod Lundin from Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia for providing the GaN samples used in this study. Work was supported by Academy of Finland under the ENIGAZ project, and by Russian RFBR grant 13-08-00666. Grants of computer time from the Center for Scientific Computing in Espoo, Finland, are gratefully acknowledged.

1. M.Nastasi, J.W.Mayer, *Ion implantation and Synthesis of Materials*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006).
2. A. I. Titov, A. Y. Azarov, L.M.Nikulina, S.O.Kucheyev, Phys. Rev. B **73** (2006) 064111
3. S. O. Kucheyev, J. S. Williams, and S. J. Pearton, Mater. Sci. Eng. R **33** (2001) 51.
4. S. O. Kucheyev, J. S. Williams, A. I. Titov, G. Li, and C. Jagadish, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2694.
5. A.I. Titov, P.A. Karaseov, V.S. Belyakov, K.V. Karabeshkin, A.V. Arkhipov, S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov, Vacuum **86** (2012) 1638-1641
6. S. O. Kucheyev, A. Y. Azarov, A. I. Titov, P. Karaseov, and T. M. Kuchumova, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 085309.
7. П.А. Карасёв, К.В. Карабешкин, А.И. Титов, В.Б. Шилов, Г.М.Ермолаева, В.Г. Маслов, А.О. Орлова, ФТП **48** (2014) 462-466
8. K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and J. Tarus, Phys. Rev. B **57** (1998) 7556.
9. M. Ghaly, K. Nordlund, and R. S. Averback, Phil. Mag. A **79** (1999) 795.
10. K. Nordlund, Comput. Mater. Sci. **3** (1995) 448.
11. J. Nord, K. Albe, P. Erhart, and K. Nordlund, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 5649.
12. M. W. Ullah, A. Kuronen, K. Nordlund, F. Djurabekova, P. Karaseov, and A. I. Titov, J. Appl. Phys. **112** (2012) 043517.

## Tungsten nano-fuzz surface degradation under ion beam

D. Sine~~l~~nikov , V. Kurnaev, D. Kolodko, N. Solovev

\* National research nuclear university "MEPhI", 115409, Moscow, Kasirskoe st. 31;  
dinsin@mail.ru

### 1 Introduction

Tungsten is the main candidate for plasma facing material in the divertor zone of a thermonuclear reactor due to high melting temperature, high thermal conductivity and low sputtering erosion yield. However, its surface can be modified by "fuzz" nanostructure, which can form in linear simulators and tokamaks [1] under helium irradiation fluence as high as  $\sim 10^{25} \text{ m}^{-2}$  and sample temperature in the range of 1000-2000 K. Such structure significantly changes the plasma-wall interaction balance, which results in higher probability of unipolar arc ignition. In the case of arcing, erosion yield sharply increases, especially if arcing takes place on a fuzzy surface [2]. Tungsten fuzz is also characterized by high pre-breakdown current intensity, which could indicate the initial stage of unipolar arc ignition [3]. Pre-breakdown currents are usually initiated by field emission due to amplification of electric field on sharp cathode relief. So, an investigation of emission properties dependence on surface relief during fuzz formation and destruction seems to be important for the prediction of unipolar arcing.

Pre-breakdown current measurements are usually made in a vacuum diode with flat-parallel electrodes, where the investigated sample is used as cathode. Current-voltage characteristics must be measured in the same vacuum gap length for comparative investigation of various surfaces, and the measured currents must be low enough for the surface to remain intact. Thus, a fuzzy surface previously produced in a linear simulator was planned to be modified directly in a vacuum diode. For this experiment, sputtering by  $\text{Xe}^+$  ion beam with *in-situ* surface relief diagnostic by energy spectra of scattered  $\text{H}^+$  ions will be used. In this work, preliminary experiments were made with the aim of understanding how a fuzzy surface disintegrates depending on  $\text{Xe}^+$  irradiation fluence.

### 2 Experimental results

The experiments were performed with the "Large MEPhI mass-monochromator" device [4].  $\text{Xe}^+$  beam with 5 keV energy was used for fuzz sputtering because of maximum obtainable sputtering yield, considering the upper energy limit of the ion source and the maximum ion impulse that the electromagnet is able to transmit.

For the estimation of how the fuzzy surface changes under  $\text{Xe}^+$  beam serial irradiations with various fluences were made with surface control by scanning electron microscope Vega

Tescan. The initial fuzzy surface made on PISCES linear simulator is shown in fig. 1. A scratch (fig. 1a) on the surface allows us to estimate the fuzz height at about 1 $\mu$ m. From fig. 1b, one can see that the nanostructure is about 50 nm in diameter.

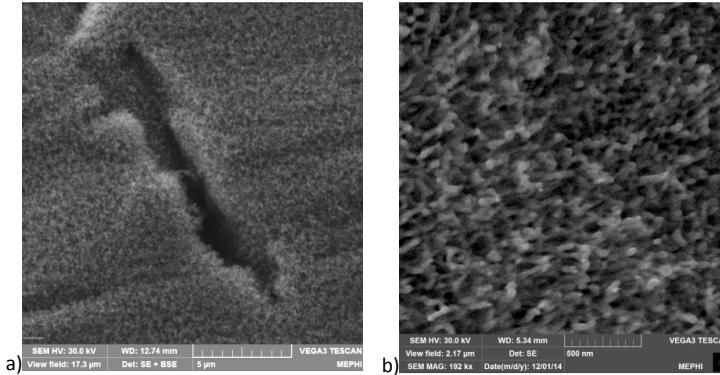


Fig. 1. Initial fuzzy surface produced on PISCES linear simulator.

Photos of the fuzzy surface after 5 keV  $Xe^+$  beam irradiation in the fluence range from  $5 \cdot 10^{16}$  to  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  are presented in fig. 2. For this experiment, the sample surface was covered by a mask, except the small irradiation area ( $\sim 10 \text{ mm}^2$ ) where the ion beam current density was uniform enough. In fig. 2a an image of the surface relief after  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  is shown. One can see that a significant number of nanostructure tips become wider and have ball-like endings. After increasing the fluence to  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  the diameter of the balls increases up to 200 nm (fig. 2b) and the balls are located close to each other. In this case, the color of the irradiated part of the surface becomes metallic silver. After such irradiation, field emission currents should be significantly reduced. Furthermore, there is a technology for manufacturing high voltage electrodes with increased insulation strength by caking metal balls [5]. However, not all fuzz structure transforms into “balls” under such fluence. There is a surface crack seen in fig. 2c where the conglomerated fuzz filaments under the “ball” layer can be seen.

After reaching  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  the balls have maximum radius 400 nm and smaller balls merge into larger ones (fig. 2d).

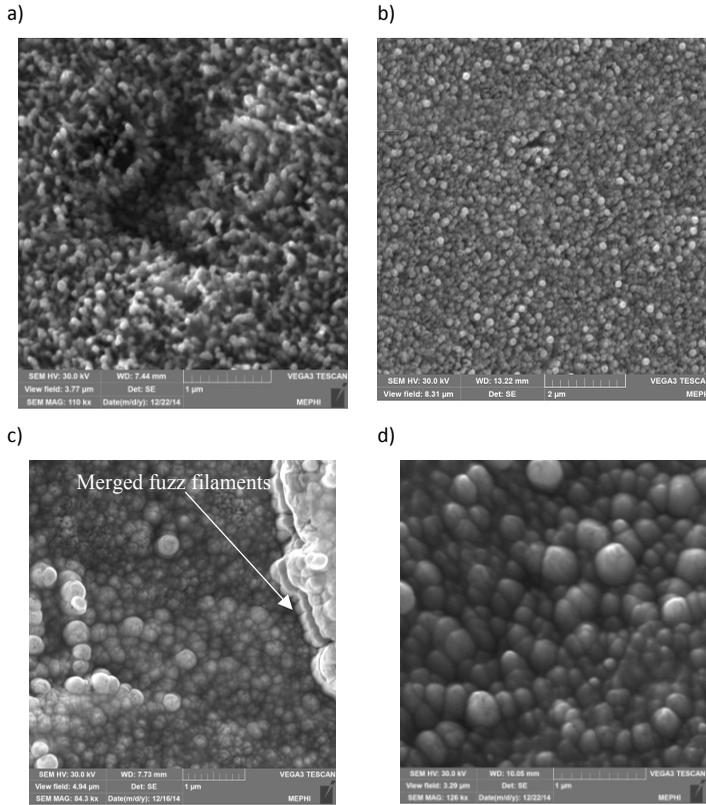


Fig. 2. Fuzzy surface after xenon beam irradiation: a)-after  $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  fluence; b), c)-after  $10^{17} \text{cm}^{-2}$  fluence; d)-after  $10^{17} \text{cm}^{-2}$  fluence

### 3 Discussion

The surface temperature can play an important role in understanding of the mechanism of fuzz degradation into a ball structure due to ion beam heating. However, the total ion power, incident on the area of a single nano-fuzz filament, plus its Joule heating is significantly less than thermal conductivity losses. An additional experiment, where the surface temperature was monitored with an infrared camera during irradiation, has shown that the surface does not heat more than 1 K.

In table 1, diameters of the ball-structures, along with calculated sputtered layer depths of tungsten, are presented for various fluences. It was found that ball diameter for small fluences is significantly higher than the sputtered layer depth, indicating that redeposition of tungsten is

not the main process for ball formation. Also compared in table 1 are ball volume and total volume of fuzz situated on the ball area before transformation took place. In the case of  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  fluence, all material of fuzz nanostructure transforms into ball structure. For smaller fluences, only partial transformation takes place, and, possibly, there are loose fuzzy layers beneath the upper ball layer. Similar ball-structures with 400 nm diameter on a smooth tungsten surface were observed in work [6] on a fuzzy sample after "recovering" by argon flux.

Table 1. The surface parameters depending on irradiated fluence.

Irradiated fluence, $\text{Xe}^+/\text{cm}^2$	$5 \cdot 10^{16}$	$10^{17}$	$10^{18}$
Calculated sputtered depth, nm	20	40	400
Diameter of ball-like endings, nm	100	200	400
Ball volume, $\text{nm}^3$	$5,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^7$
Number of fuzz structures which were on the ball area	0,5	1,8	7,2
Ratio of ball volume per fuzz structures on its area total volume, %	~30	~60	~100

#### 4 Conclusion

Fuzzy surface degradation was observed under  $\text{Xe}^+$  beam irradiation with various fluences. It was found that fuzz transforms into ball-like structures with size depending on  $\text{Xe}^+$  fluence. The transformation process takes place without significant temperature change, which was confirmed by infrared thermometry. Calculation of sputtering rate demonstrates that ball formation is not simply a result of tungsten redeposition, but can be associated with material reconstruction due to helium cavity release under heavy ion beam irradiation. Also it was found that the volume of the ball with maximum diameter corresponds to the total volume of fuzz structures initially situated on its area, suggesting full degradation of fuzz structure as a result of ion beam irradiation.

#### 5 Reference

- [1] S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima, S. Kajita, Plasma Fusion Res., Vol. 1 (2006),p. 51
- [2] M. Tokitani et al Nucl. Fusion51(2011) 102001
- [3] S. Kajita et al. Fusion Engineering and Design Vol. 88 (2013) p.2842– 2847
- [4] N. Mamedov et al. Bul. of the Rus. Academy of Sciences: Phys., Vol. 76, Iss. 6, (2012)pp. 683-686
- [5] N.V.Tatarinova, N.E. Novikov, Patent № 2054729 (1996)
- [6] S. Takamura, T. Miyamoto Plasma and Fusion Research, Vol. 6 (2011)

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИМПЛАНТАЦИИ ВОДОРОДА НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУР «КРЕМНИЙ НА ИЗОЛЯТОРЕ»  
INFLUENCE OF HYDROGEN IMPLANTATION MODE ON GEOMETRICAL PARAMETERS OF SILICON-ON-INSULATOR STRUCTURES**

Н.Д. Абросимова<sup>1</sup>, Д.Ю. Зудин<sup>1,2</sup>  
N.D. Abrosimova<sup>1</sup>, D.Yu. Zudin<sup>1,2</sup>

*\* НИТО развития полупроводникового производства, ФГУП «ФНПЦ НИИИС им.Ю.Е.Седакова», 603950, ГСП-486, г.Нижний Новгород, Россия, [tmineev@niiis.nnov.ru](mailto:tmineev@niiis.nnov.ru);*

*# Кафедра «Нанотехнологии и биотехнологии», НГТУ им. П.Е. Алексеева, 603950 ГСП-41, г. Нижний Новгород, Россия*

Estimate degree of smearing of hydrogen implantation profile as a result of channeling effect in silicon. Evaluated critical parameters of channeling in case of hydrogen ions energy 85 keV, silicon crystallographic orientation <100> and <110>, substrate temperature during implantation 300°C and 500°C.

Технология изготовления структур «кремний-на-изоляторе» – исторически первая коммерчески освоенная технология, специально предназначенная для обеспечения производства быстродействующих, а также радиационно-стойких интегральных схем (ИС). за счет значительного снижения паразитных емкостей и практически полного исключения токов утечки через подложку между соседними активными элементами ИС. Данная технология не имеет законченного технологического оформления в России.

Основные преимущества СБИС на структурах КНД по сравнению со схемами на объемном кремнии заключаются в следующем:

- повышение надежности и термической стабильности благодаря замене изоляции p-n переходом на изоляцию диэлектриком (интегральные микросхемы (ИМС) на основе структур КНД сохраняют работоспособность при температурах 300-400°C, тогда как ИМС на основе объемного кремния выходят из строя при 125...150°C);
- повышение стабильности при ионизирующих воздействиях;
- повышение степени интеграции в 1,5...3 раза за счет того, что диэлектрическая изоляция компактней изоляции p-n переходами;
- снижение энергопотребления за счет того, что структуры КНД позволяют изготавливать приборы со сверхтонким приборным слоем (до 100 нм). Следствием этого является уменьшение напряжения питания до 1,5 В, а также снижение рассеиваемой мощности.
- большее быстродействие за счет снижения паразитных емкостей.

Требования, предъявляемые к современной ЭКБ, предполагают минимизацию проектных норм разрабатываемых приборов вплоть до наноразмерного уровня. Следствием этого является увеличение чувствительности функциональных характеристик микронэлектронных приборов к отклонениям геометрических параметров исходных пластин, таких, например, как толщина приборного слоя и ее латеральная однородность.

Одним из ключевых этапов технологии Smart Cut, оказывающим существенное влияние на эти характеристики пластин для специализированной ЭКБ, является блистеринг водорода в кремнии. В результате анализа литературных данных, посвященных этой проблеме, было отмечено серьезное расхождение в выборе угла имплантации и температуры подложки.

В работе Джоя Джонсона [1] предлагается проводить имплантацию водорода при температуре подложки в пределах от 225 до ~300°C, тогда как в работе [2] рекомендуется поддерживать при имплантации комнатную температуру подложки. В работе [1] после проведения имплантации под углом 0° и 5° делается вывод о незначительности влияния этого параметра, тогда как в работе [2] однозначно рекомендуется использовать угол в 7° для исключения эффекта каналирования. Эти параметры чрезвычайно важны, так как определяют равномерность распределения водорода и величину эффекта каналирования.

Влияние угла имплантации водорода и температуры подложки на степень размытия профиля имплантации учитывалось на основе оценки длины деканалирования.

При оценке критической энергии и угла каналирования мы опирались на работы Линхарда [3], впервые применившего термин «каналирование», и Матюхина [4], добавившего учет тепловых колебаний решетки при расчете критических параметров каналирования.

Критический угол каналирования вычислялся по формуле (1) для осевого каналирования и по формуле (2) для плоскостного каналирования в соответствии с [4]:

$$\psi_L \approx \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{dE} \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp\left(\frac{\beta_i^2 \sigma_i^2}{4a_{TF}^2}\right) \times \int_0^1 \exp\left(-\frac{(a_{TF}^2 + \sigma_i^2)x}{\sigma_i^2} - \frac{\beta_i^2 \sigma_i^2}{4a_{TF}^2 x}\right) dx \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\psi_L \approx \left[ \frac{\pi Z_1 Z_2 e^2 a_{TF} n_{pl}}{dE} \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i}{\beta_i} \exp\left(\frac{\beta_i^2 \sigma_i^2}{2a_{TF}^2}\right) \times B \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$B = \exp\left(-\frac{\beta_i(a_{TF} + \sigma_y)}{a_{TF}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta_i\sigma_y}{\sqrt{2}a_{TF}} - \frac{a_{TF} + \sigma_y}{\sqrt{2}\sigma_y}\right) + \exp\left(-\frac{\beta_i(a_{TF} + \sigma_y)}{a_{TF}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta_i\sigma_y}{\sqrt{2}a_{TF}} + \frac{a_{TF} + \sigma_y}{\sqrt{2}\sigma_y}\right)$$

В формулах (1) и (2) использованы следующие обозначения:  $Z_1, Z_2$  – зарядовые числа иона и атома мишени,  $e$  – заряд электрона,  $E$  – энергия иона,  $\alpha_i, \beta_i$  – константы экранирования для потенциала Мольера,  $\sigma_{\perp}$  – двумерная среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний решетки,  $\sigma_y$  – одномерная среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний решетки,  $a_{TF}$  – радиус экранирования межатомного взаимодействия.

Как видно из таблицы 1, в которой представлены результаты расчета, оптимальным углом имплантации в слой кремния с ориентацией <100> и <110> будет угол более двух градусов.

Влияние температуры подложки на критический угол каналирования заметно в случае осевого каналирования в кремний с ориентацией <100>.

Таблица 1 – Результаты оценки критической энергии и критического угла осевого и плоскостного каналирования ионов водорода с энергией 85 кэВ в кремнии ориентации <100> и <110> при температурах подложки 300°C и 500°C

	Ориентация поверхности кремния <100>				Ориентация поверхности кремния <110>			
	осевое		плоскостное		осевое		плоскостное	
	300°C	500°C	300°C	500°C	300°C	500°C	300°C	500°C
$\psi_L$	1,97	1,29	0,71	0,71	1,29	1,29	0,71	0,71
$E_L$ (эВ)	10,38	42,70	12,45	12,40	43,00	43,00	12,49	12,44

1. Johnson Joy, Hydrogen Ion-Implantation in Smart Cut SOI Fabrication Technique: [электронный ресурс] // web.mit.edu, 2009г.
2. Tobias H. On the Mechanisms of Hydrogen Implantation Induced Silicon Surface Layer Cleavage. Doctoral dissertation/ Marburg/Lahn, November 2001.
3. Hopcroft A. M. What is the Young's Modulus of Silicon? //Hopcroft A. Matthew, Nix D. William, Kenny W. Thomas// Journal of microelectrical systems vol. 19, No. 2 April 2010.
4. Матюхин С.И. Критические параметры каналирования //Журнал технической физики, 2008, том 78, вып. 12, стр. 47-53.

## INVESTIGATION OF MAGNETIC UNIAXIAL ANISOTROPY AT ION-BEAM SYNTHESIS OF IRON SILICIDES

Алексеев А.В.<sup>1</sup>, Гумаров Г.Г.<sup>1</sup>, Шустов В.А.<sup>1</sup>, Петухов В.Ю.<sup>1</sup>, Нуждин В.И.<sup>1</sup>

Alekseev A.V.<sup>1</sup>, Gumarov G.G.<sup>1</sup>, Shustov V.A.<sup>1</sup>, Petukhov V. Yu.<sup>1</sup>, Nuzdin V.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский Физико-технический институт им. Е. К. Завойского РАН, Сибирский тракт 10/7, Казань, Россия, phys-tech@kfti.knc.ru.*

<sup>1</sup>*Kazan E. K. Zavoisky Physical -Technical Institute ( KPhTI ) Sibirsky tract, 10/7, Kazan, Russia, phys-tech@kfti.knc.ru.*

The modification of magnetic properties in thin films by ion irradiation is especially useful as it can be applied to locally alter magnetic properties such as saturation magnetization, magnetic anisotropy etc. Earlier, we have used magnetic-field-assisted ion-beam synthesis to produce thin ferromagnetic silicide films Fe<sub>3</sub>Si in single-crystal silicon substrates [1]. It was shown that application of the magnetic field during the high-dose Fe ion implantation led to the pronounced in-plane magnetic anisotropy in the synthesized films. The aim of the present work is to investigate the magnetic properties of ion-beam synthesized thin iron silicide films using the method of ferromagnetic resonance.

40 keV Fe<sup>+</sup> ions were implanted into (111) single-crystal silicon wafers at room temperature. The implantation fluence was varied from  $1.6 \times 10^{17}$  to  $3 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, the ion current density being about 4  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. The external magnetic field H = 500 Oe was applied parallel to the sample surface during implantation.

The phase composition was investigated by X-ray diffraction using a diffractometer DRON-3M with the Cu K $\alpha$  radiation at grazing incidence geometry.

The local magnetic properties of samples were investigated by scanning Kerr polarimeter in the longitudinal mode. It was found that the formation of uniaxial anisotropy is explained by the formation of small nanoparticles.

Ferromagnetic resonance spectra were recorded on a Bruker EMX spectrometer in temperature range from 100 to 300 K.

For isotropic samples the FMR linewidth rises with temperature decrease. Such dependence can be explained on the basis of model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles. The approach used based on the independent-grain model once proposed for the description of FMR in polycrystals. It should be noted that FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. This behavior

is in a good agreement with Raikher model. When the dispersion in the directions of anisotropy axes of the particles is absent the contribution of inhomogeneous broadening to linewidth is negligible at low temperatures.

As was shown earlier the RHEED pattern obtained for Si implanted with high dose of  $\text{Fe}^+$  ions consists of diffraction rings which are typical for polycrystalline films. The appearance of small thickenings on the diffraction rings points to a weak texture of the films. Identification of the diffraction rings showed that the reflexes correspond to polycrystalline silicides  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$  and  $\text{FeSi}$ . Earlier [2], the results of Mossbauer spectroscopy of conversion electrons indicated the appearance of a small amount of the  $\text{FeSi}$  phase in the synthesized layer as well. X-ray diffraction at grazing angles confirms the presence of the  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$  phase.

MOKE measurements showed that all samples synthesized at specified regimes of implantation are ferromagnetic at room temperature. The control samples implanted in the absence of the magnetic field and fixed on the sample holder without mechanical stresses are isotropic. The samples implanted with high fluences (in range from 1.6 to 2.4  $\text{cm}^{-2}$ ) of Fe ions in the applied magnetic field possess uniaxial anisotropy. The rectangular hysteresis loop and anhysteretic magnetization curve are observed in the easy and the hard magnetization axes, respectively.

The FMR signal is found to be dependent on the film orientation in the magnetic field similar to that found for the FMR in thin magnetic films. It was revealed that FMR line for anisotropic samples considerably narrower than for isotropic ones (Fig.1). Moreover for isotropic samples the FMR linewidth rises with temperature decrease.

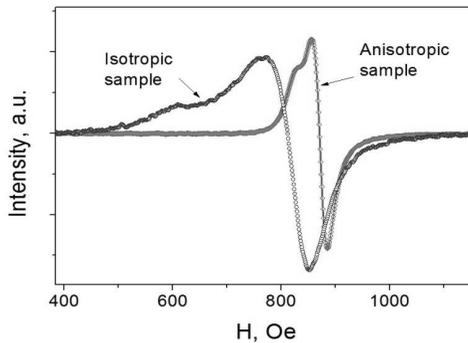


Fig. 1. In-plane geometry FMR spectra of isotropic and anisotropic samples. Spectra measured at  $T=250$  K.

Such dependence can be explained on the basis of model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles [3]. The approach used based on the independent-grain model once proposed for the description of FMR in polycrystals [4]. The dependence of line width versus dimensionless parameter is:

$$\xi_s = M_s V \omega / \gamma k_B T.$$

Here,  $M_s$  is saturation magnetization,  $V$  – volume of particles,  $\omega$  - angular frequency,  $\gamma$  - gyromagnetic ratio,  $k_B$  - Boltzmann constant.

Asymptote (2) is described by:

$$\Delta H = (3\omega \varepsilon \xi_s) / (5\gamma),$$

here  $\varepsilon = K\gamma / M_s \omega$ ,  $K$  – anisotropy constant.

As the temperature rises, the orientational fluctuations of the magnetic moment weaken the inhomogeneous broadening of the FMR line. This broadening arises from the dispersion in the directions of anisotropy axes of the particles.

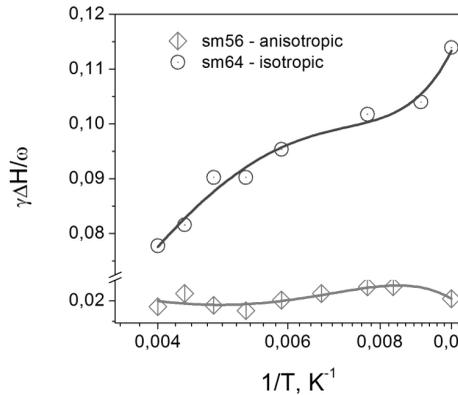


Fig. 2. Temperature dependence of FMR linewidth for isotropic and anisotropic samples.

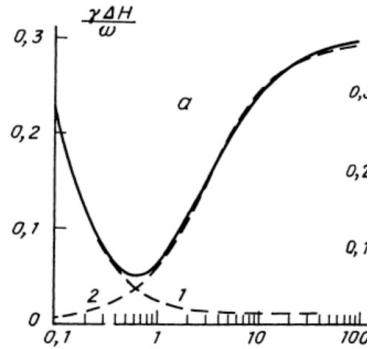


Fig. 3. Calculated linewidth  $\Delta H$  vs parameter  $\xi_s \propto 1/T$  (Raikher theory). Dashed lines show the asymptotics: (1) – superparamagnetic broadening, (2) – inhomogeneous broadening. Reproduced from [2].

It should be noted that FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. This behavior is in a good agreement with Raikher model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles. When the dispersion in the directions of anisotropy axes of the particles is absent the contribution of inhomogeneous broadening to linewidth is negligible at low temperatures ( $\xi_c > 1$ ). Superparamagnetic broadening in this region is also insignificant. As a consequence the linewidth is practically temperature independent, at least in scale of relative variations. In summary, our FMR results show that isotropic samples consist of particles with randomly oriented easy magnetization axes whereas anisotropic samples – nearly unidirectional EMA.

Conclusion:

1) Significant difference in FMR linewidth for anisotropic and isotropic iron silicide films was revealed, FMR linewidth for isotropic films being temperature dependent.

2) The experimental results are well explained in the frame of Raikher model of magnetic resonance for dynamic susceptibility of ensemble of single-domain anisotropic particles.

3) FMR results show that isotropic samples consist of particles with randomly oriented easy magnetization axes whereas anisotropic samples – nearly unidirectional EMA.

References:

1. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Gumarov A.I., Khalikov R.A., Konovalov D.A. // Nucl. Instr. And Meth. B. – 2011. – doi:10.1016/j.nimb.2011.01.043.
2. G.G. Gumarov, V.Yu. Petukhov, V.A. Zhikharev, V.F. Valeev, R.I. Khaibullin, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 267 (2009) 1600–1603.
3. Raikher Yu.L. and Stepanov V.I., The effect of thermal fluctuations on the FMR line shape in dispersed ferromagnets. Sov.Phys.- JETP, 1992, Vol. 75, No.4, pp. 764-771
4. Selomann E., Zeender J. R. // J. Appl. Phys. 1958. v. 29. P. 341.

## DAMAGE PROCESSES IN MgO IRRADIATED WITH 1.2 MeV Au IONS AND EFFECT OF IRRADIATION TEMPERATURE

D. Bachiller-Perea<sup>a,b\*</sup>, L. Thomé<sup>a</sup> and A. Debelle<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, Université Paris-Sud, CNRS/IN2P3, Bât 108, 91405 Orsay, France.*

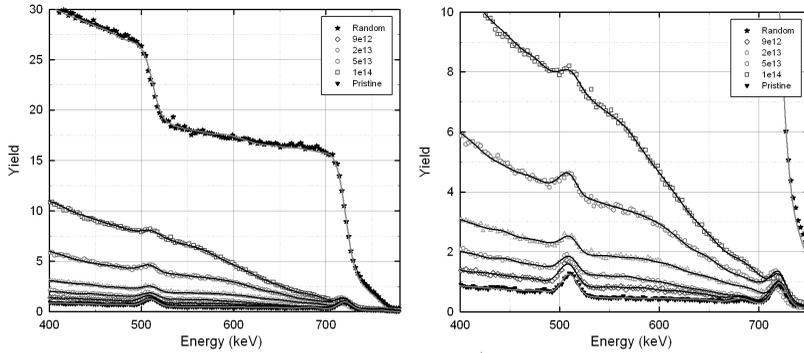
<sup>b</sup> *Centro de Micro-Análisis de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, C/Faraday 3, Madrid 28049, Spain.*

Magnesium oxide (MgO) is considered as a candidate material for neutron reflector in sodium fast reactors, matrix of ceramic-ceramic composite (cercer) nuclear fuel for minor actinides transmutation [1] and electrical insulator for diagnostics components in ITER. Therefore, a deep understanding of the behavior of this material under ion irradiation environment is required.

Very recently [2], we demonstrated, through the use of Rutherford Backscattering Spectrometry in channeling configuration (RBS/C), High-Resolution X-ray diffraction (HRXRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM) experiments, that the damage build-up in MgO irradiated with 1.2 MeV Au<sup>+</sup> ions at room temperature occurs in three steps, and transitions from one step to the next one reveal microstructural transformations. Each step is characterized by specific features such as damage and strain levels and nature of defects. This behavior was interpreted in the framework of the Multi-Step Damage Accumulation (MSDA) model [3]. The present study aims to investigate the effect of the irradiation temperature on the response of MgO.

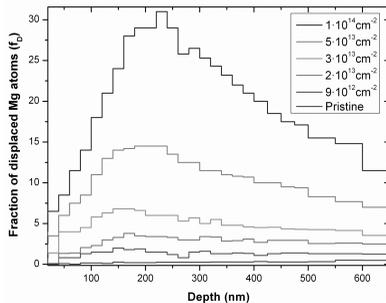
For this purpose, additional 1.2 MeV Au<sup>+</sup> irradiations of MgO single crystals have been performed in a broad fluence range (from  $5 \times 10^{12}$  to  $4 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>) at 300°C, 500°C and 800°C. After the irradiations we used two analysis techniques: RBS/C (with a 1.4 MeV He<sup>+</sup> beam) to study the irradiation-induced damage accumulation and HRXRD to determine the microstructural modifications and elastic strains. In the present abstract we only show the results for the case of irradiations at 500°C as an example.

In Figure 1 some of the RBS spectra are shown. These spectra correspond to a pristine sample (channeling configuration), samples irradiated at 500°C with 1.2 MeV Au<sup>+</sup> at different fluences (channeling configuration) and a MgO spectrum in random configuration. Colored symbols correspond to experimental data and solid lines correspond to the simulations that were calculated with the McChasy Monte Carlo simulation code [4].

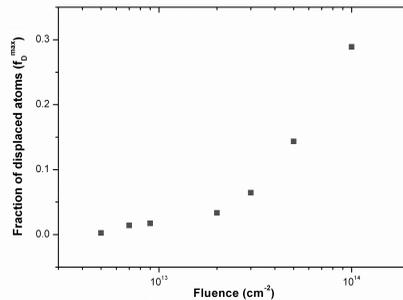


**Figure 1.** RBS/C spectra obtained with 1.4 MeV He<sup>+</sup> beam. The figure on the left shows some of the channeling spectra of the irradiated samples compared to the random spectrum. The figure on the right is a zoom to show the differences among the spectra of samples irradiated at different fluences ( $9 \times 10^{12}$ - $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>).

From the simulations of the RBS/C spectra we obtained the fraction of displaced atoms in the samples in function of the depth (Figure 2), and we have compared the maximal fraction of displaced atoms (at around 200 nm) for different irradiation fluences (Figure 3). In this case, we can distinguish two different steps; the change from one step to the other is produced at around  $2 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>.



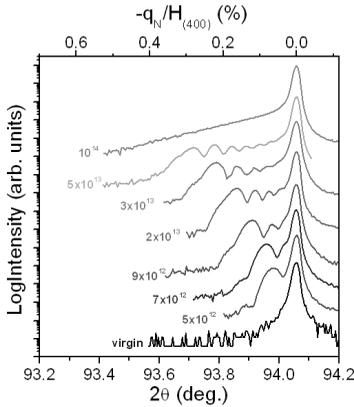
**Figure 2.** Fraction of displaced atoms obtained through McChasy simulations of the RBS/C spectra for different irradiations fluences.



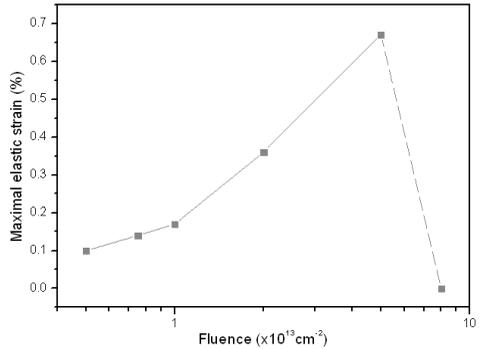
**Figure 3.** Maximal fraction of displaced atoms in function of the irradiation fluence.

Figure 4 shows the  $\theta$ - $2\theta$  scans obtained by X-ray diffraction around the (4 0 0) planes of MgO single crystals (pristine and irradiated at different fluences). From these scans we have obtained the values of the maximal elastic strains ( $-q_{\sqrt{H}}/H_{(400)}$ ) and we have represented them in

function of the irradiation fluence (Figure 5). Apparently, we can observe also here (in Figure 5) the two steps of damage seen before by RBS/C.



**Figure 4.**  $\theta$ - $2\theta$  scans around the (4 0 0) planes of pristine and irradiated MgO single crystals.



**Figure 5.** Maximal elastic strains in function of the irradiation fluence.

Results show that disorder, which accumulates from the surface up to a few hundreds nanometers, is still a multi-step process at high temperature, but occurrence of the microstructural transformations is modified. In addition, disorder and strain levels also change with temperature. These findings reveal a competition between defect creation and recovery processes. A comparison with cubic zirconia suggests [5], at first sight, that MgO is less radiation resistant. However, electronic excitation effects can lead to damage healing in MgO.

- [1] S. Somiya, Handbook of advance ceramics: materials, applications, processing and properties, Academic Press, Elsevier, Oxford, 2013.
- [2] S.Moll, Y. Zhang, A. Debelle, L. Thomé, J.P. Crocombette, Z. Zihua, J. Jagielski and W.J. Weber, Acta Materialia 88 (2015) 314–322.
- [3] J. Jagielski, L. Thomé, J. Appl. Phys. A 97 (2009) 147.
- [4] L. Nowicki, A. Turos, R. Ratajczak, A. Stonert, F. Garrido, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 240 (2005) 277-282.
- [5] A. Debelle, J. Channagiri, L. Thomé, B. Décamps, A. Boulle, S. Moll, F. Garrido, M. Behar, and J. Jagielski, Journal of Applied Physics 115, 183504 (2014).

**ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ  
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В  
УСЛОВИЯХ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ**

**DEFINITION OF ORDER PARAMETERS FOR SIMULATION OF PHASE  
FORMATION IN THE DOUBLE METAL SYSTEMS UNDER ION  
BOMBARDMENT CONDITIONS**

С.А. Кривелевич<sup>1</sup>, В.И. Бачурин<sup>2</sup>  
V.I. Bachurin, S.A. Krivelevich

<sup>1</sup>ЯФ ФТИАН РАН, ул. Университетская 21, г. Ярославль, Россия, s.krivelevich@mail.ru  
<sup>2</sup>ЯФ МИИТ, Суздальское шоссе, 13, г. Ярославль, Россия

Problem of definition of order parameter by formation of intermetallic phases in binary systems under ion bombardment is considered. It is shown that the formation of new phase can be described by means four independent variables.

В [1] было установлено, что процесс фазообразования в системе содержащей произвольное количество компонентов за пределами области пробега первичных ионов может быть описан с помощью векторного параметра порядка, являющегося линейной комбинацией концентраций всех химических элементов, входящих в систему, во всех доступных состояниях.

При ионной имплантации образец обычно размещается в вакууме на достаточно массивном подложкодержателе, температура которого практически не зависит от характеристик ионного пучка падающего на образец. В тоже время, как отмечалось выше, облучаемые образцы обычно характеризуются небольшим тепловым сопротивлением. Поэтому разность температур между облучаемой и тыльной сторонами образца оказывается незначительной и обычно не превышает 10 К. По этой причине теплоотдачей с поверхности образца за счет излучения можно пренебречь и считать, что практически вся энергия падающего пучка отводится за счет теплового потока через образец. Кинетическая часть плотности свободной энергии будет тогда выглядеть следующим образом

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i,j} d_{ik} \nabla c_i \nabla c_j + \frac{1}{2} \sum_r 2\alpha_{ir} \nabla c_i \nabla T + \frac{1}{2} \alpha_T (\nabla T)^2 \quad (1)$$

Здесь  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $T$  – абсолютная температура. Первое слагаемое в (1) образует квадратичную форму от градиентов концентраций всех компонентов. Эта квадратичная форма описывает увеличение свободной энергии, связанное с неоднородностью облучаемого материала. По существу, она представляет

кинетическую часть плотности свободной энергии, связанную с направленным движением тех или иных компонентов, находящихся в том или ином состоянии. Поэтому эта квадратичная форма должна быть определенно положительной. Кроме того, необходимо потребовать, чтобы соответствующие уравнения удовлетворяли принципу Онзагера, поэтому эта квадратичная форма должна быть симметрической, т.е.

$$d_{ij} = d_{ji} \quad (2)$$

С помощью линейного преобразования

$$c_i = \sum_j \beta_{ij} \varphi_j \quad (3)$$

матрицу коэффициентов  $d_{ij}$  можно привести к диагональному виду. В этом случае кинетическую часть плотности свободной энергии можно записать в виде

$$K = \frac{1}{2} \left[ \sum_i l_i (\nabla \varphi_i)^2 + \alpha_T (\nabla T)^2 \right] + \sum_i \alpha'_i \nabla \varphi_i \nabla T \quad (4)$$

Собственные значения  $l_i$  матрицы  $d_{ij}$  при этом вычисляются как корни уравнения  $n$ -ой степени ( $n$  – полное число независимых переменных)

Переменные  $\varphi_i$  при этом образуют вектор параметров порядка. Однако, при описании реальных систем, в том числе и двойных металлических, при построении параметра порядка возникают трудности, связанные с большим количеством независимых переменных в соответствующих уравнениях. Например, на равновесной диаграмме состояний системы Ni-Al присутствует следующий набор фаз: тв ердый раствор на основе Ni ( $\zeta$ ), Ni<sub>3</sub>Al ( $\epsilon$ ), NiAl ( $\delta$ ), Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ( $\gamma$ ), NiAl<sub>3</sub> ( $\beta$ ), твердый раствор на основе Al ( $\alpha$ ) [2]. Поэтому при описании системы полное число независимых переменных равно двенадцати, даже если пренебрегать наличием структурных дефектов.

Анализ экспериментальных данных, полученных при облучении двухслойной системы Ni-Al ионами аргона с энергией 80 кэВ при различных температурах [3] показывает, что наблюдаются три типа концентрационных распределений. К первому типу (рис.1.) относятся распределения, на которых практически отсутствуют участки с постоянной концентрацией в приповерхностной области. Такие распределения соответствуют образованию твердых растворов в процессе облучения. Второй тип (рис.2.) распределений характеризуется достаточно протяженными участками с постоянной концентрацией и скачком концентрации в окрестности границы раздела. Такие распределения соответствуют растущей фазе и подвижной границей раздела, на

которой и наблюдается скачок концентрации. Наконец, третий тип распределений (рис.3.) соответствует полностью сформировавшейся, по крайней мере, в пределах области наблюдения фазе.

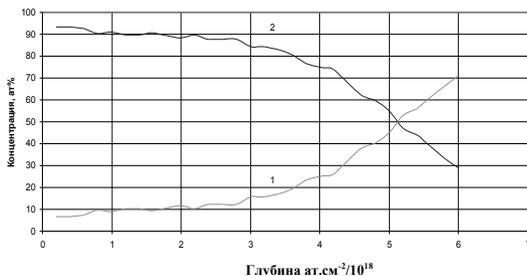


Рис.1. Распределение концентраций никеля и алюминия в приповерхностном слое образцов с исходной толщиной пленок никеля 200 нм. Температура облучения 285°С, доза –  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. 1 – концентрация алюминия, 2 – концентрация никеля [3].

Заметим, что в непосредственной близости от поверхности всех образцов наблюдаются участки с повышенным содержанием никеля и пониженным содержанием алюминия. Протяженность этих участков практически не зависит от температуры облучения. Это позволяет утверждать, что появление указанных участков связано с селективным распылением в приповерхностной области.

Все участки распределений с постоянной концентрацией соответствуют равновесным фазам в пределах их концентрационной протяженности. Процесс фазообразования в рассматриваемых системах представляет собой последовательность

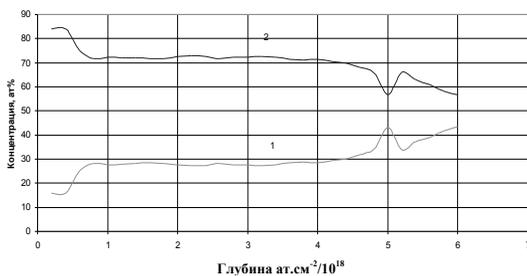


Рис.2. Распределение концентраций никеля и алюминия в приповерхностном слое образцов с исходной толщиной пленок никеля 200 нм. Температура облучения 285°С, доза –  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. 1 – концентрация алюминия, 2 – концентрация никеля [3].

образования фаз с постепенным увеличением содержания одного из компонентов. Учет этого факта позволяет уменьшить число независимых переменных на каждом этапе до четырех.

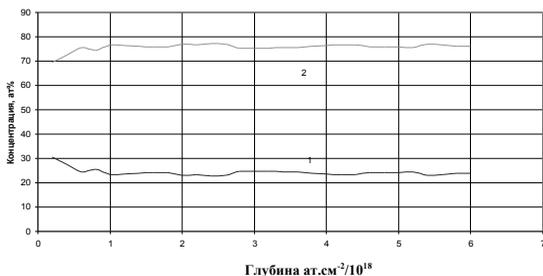


Рис.3. Распределение концентраций никеля и алюминия в приповерхностном слое образцов с исходной толщиной пленок никеля 200 нм. Температура облучения 370°C, доза –  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. 1 – концентрация никеля, 2 – концентрация алюминия [3].

Таким образом, в настоящей работе предложен теоретический подход, позволяющий эффективно описывать процессы фазообразования в двойных металлических системах в условиях ионной бомбардировки.

1. С.А. Кривелевич, Вестник Нижегородского университета. Сер. Физика твердого тела. Вып.1(6). (2003). 144.

2. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния. М.: Наука. (1977). 271.

3 В.И Бачурин, С.А. Кривелевич, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. №4. (2009). 63.

# The impact of substrate temperature on the surface morphology and layer microstructure of ion-bombarded CVD polycrystalline zirconium carbide thin films

S. Biira<sup>1</sup>, J.B. Malherbe<sup>1</sup>, P. Crouse<sup>2</sup>, J van der Walt<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002 South Africa,*

*Email: bsaphina@yahoo.co.uk*

<sup>2</sup> *Department of Chemical Engineering, University of Pretoria, 0002 South Africa*

<sup>3</sup> *Necsa, P.O. Box 582, Pretoria, 0001 South Africa*

## Abstract

Zirconium Carbide (ZrC) is very hard interstitial refractory carbide which has been proposed as a possible new material to be used as a protective coating layer for nuclear fuel particle because of its excellent properties. For example ZrC has a very high melting temperature of about 3540 °C, low density of 6.59 g/cm<sup>3</sup> compared to other refractory carbides. It is inert to various reagents and highly resistant to corrosion and wear. Many attempts have been made to grow ZrC thin films, however growing polycrystalline ZrC thin films with good stoichiometry has remained a challenge.

In this study polycrystalline ZrC thin films were grown on graphite substrates by chemical vapour deposition technique. Zirconium Tetrachloride (ZrCl<sub>4</sub>) powder and methane (CH<sub>4</sub>) gas were used as zirconium metal source and carbon source respectively. Argon and hydrogen were used as carrier and dilutant gas respectively. ZrC thin films were deposited at substrate temperatures ranging from 1200 °C to 1700 °C for one hour in air. The impact of substrate temperature on surface morphology and layer microstructure of ZrC thin films were examined using X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM). The variations in crystallite size, dislocation density, texture coefficient, lattice constant and degree of preferred orientations of ZrC films with substrate temperature were established. At lower temperatures of about 1300 °C, the plane (111) had the preferred orientation and as temperature increased to about 1500 °C the preferred orientation shifted to plane (200). The surface morphology and microstructure of ZrC thin films at various substrate temperature were observed using SEM. The SEM results indicated that as the temperature increased from 1400 °C to 1600 °C the stoichiometry of the ZrC thin films improved.

The films were bombarded with different 250 keV ions to a fluence of  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. The morphology of the layers after bombardment and low (up to 1000 °C) temperature annealing were investigated by SEM and AFM.

**ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫЕ  
ВОЛЬФРАМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ  
IMPLANTATION OF DEUTERIUM AND HELIUM IONS IN DEPOSITED  
TUNGSTEN COATINGS DURING SEQUENTIAL IRRADIATION**

В.В. Бобков, Л.П. Тищенко, Р.И. Старовойтов, Ю.И. Ковтуненко, Л.А. Гамаюнова,  
V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, L.A. Gamayunova,

*ПНИЛ ИП, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
пр-кт Курчатова 31, 61108 Харьков, Украина, e-mail: [vbobkov@mail.ru](mailto:vbobkov@mail.ru)*

The trapping and thermal desorption of deuterium and helium implanted into the tungsten coatings deposited on the composite substrates was studied. The amount of accumulated deuterium and helium, and the shape of thermal desorption spectra were shown to depend on the way of irradiation by the  $D^+$  and  $He^+$  ions: individually or sequentially. The possible mechanisms of these processes are proposed.

Настоящая работа является продолжением исследований [1–4] процессов, сопровождающих имплантацию ионов дейтерия и гелия в композиционные структуры с конденсированным вольфрамовым покрытием. Для W покрытий изучается влияние последовательных (по сравнению с индивидуальными) облучений ионами  $D^+$  и  $He^+$  на захват этих газов, их удержание и термическую десорбцию в вакуум. Исследуемые покрытия получали методом магнетронного распыления W мишени в атмосфере Ar при давлении 1,0 Па и осаждения на подложку из нержавеющей стали с предварительно напыленным слоем Cu толщиной 3 мкм. Толщина W покрытий была 2,2 мкм. Н.ст.+Cu+W(мкм) – образцы, находящиеся при комнатной температуре, облучали пучками ионов  $D^+$  (10 кэВ) и  $He^+$  (20 кэВ) как по отдельности в диапазоне доз  $\Phi_{D^+} = (0,1 - 9,0) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $\Phi_{He^+} = (0,5 - 8,0) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , так и последовательно в разной очередности ионов в интервале значений  $\Phi_{D^+} = (0,3 - 4,0) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $\Phi_{He^+} = (0,7 - 1,5) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Полные пробеги исследуемых ионов были сопоставимы и значительно меньше толщины W покрытий.

Зависимости концентраций  $C_{He}$  и  $C_D$  и коэффициентов захвата  $\eta_{He}$  гелия и  $\eta_D$  дейтерия в вольфрамовом покрытии от доз  $\Phi_{He^+}$  и  $\Phi_{D^+}$  в различных схемах облучения показаны на рис. 1 и 2. Независимо от схемы облучения ионами  $He^+$  и  $D^+$ , при всех дозах установлено, что значения величин  $C_{He}$  и  $\eta_{He}$  намного больше по сравнению с  $C_D$  и  $\eta_D$ ; с увеличением дозы величины  $\eta_{He}$  и  $\eta_D$  уменьшаются. Величины  $C_D$  и  $\eta_D$  уменьшаются приблизительно в (2,5 – 4) раза в результате предварительной имплантации гелия по сравнению с имплантацией только дейтерия. В то же время предварительная имплантация дейтерия не изменяет значения концентрации и коэффициента захвата гелия по сравнению с имплантацией только гелия. Спектры термодесорбции дейтерия и гелия (a.e.m.= 4) из вольфрамовых покрытий, облученных

последовательно ионами  $\text{He}^+$ ,  $\text{D}^+$ , приведенны на рис.3. Они являются суперпозицией спектров термодесорбции этих газов, имплантированных по отдельности: [1.2] –  $\text{D}^+$ , [3] –  $\text{He}^+$ . Для различной очередности ионов в последовательном облучении наблюдается сохранение температурных интервалов выделения дейтерия  $\Delta T = (480 - 1000)$  К и гелия  $\Delta T \approx (820 - 1800)$  К, максимумы пиков их термодесорбции имеют те же самые значения  $T_m \approx 630$  К (100% выход  $\text{D}_2$ ) и  $T_m \approx 1650$  К (90% выход  $\text{He}$ ), что и для имплантаций ионов  $\text{D}^+$  и  $\text{He}^+$  по отдельности. Не изменяются интенсивности пиков в спектрах термодесорбции  $\text{D}_2$  и  $\text{He}$  из  $\text{W}$  покрытий, облученных последовательно по схеме ( $\text{D}^+ - \text{He}^+$ ) и отдельно ионами  $\text{D}^+$  или  $\text{He}^+$ . Наоборот, интенсивность пика выделения дейтерия в спектре термодесорбции  $\text{D}_2$  и  $\text{He}$  из образцов, облученных по схеме ( $\text{He}^+ - \text{D}^+$ ), по сравнению с облученными только ионами  $\text{D}^+$ , уменьшается. Такой характер термодесорбции может быть обусловлен тем, что природа образовавшихся радиационных нарушений в  $\text{W}$  покрытиях одинакова во всех схемах облучения ионами  $\text{D}^+$  и  $\text{He}^+$ , а механизмы их отжига – совпадают.

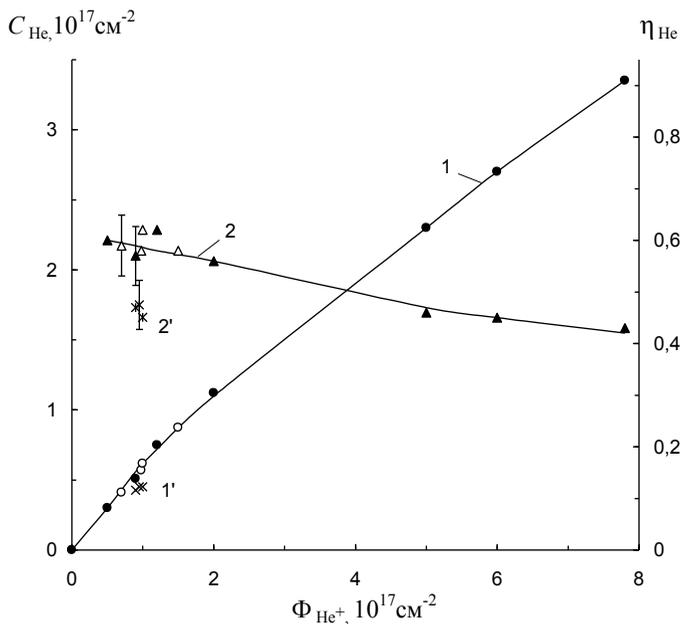


Рис. 1. Зависимости концентрации  $C_{\text{He}}$  (1 и 1') и коэффициента захвата  $\eta_{\text{He}}$  (2 и 2') атомов гелия в вольфрамовом покрытии композиционной структуры (н.ст.+Cu+W(мкм)) от дозы облучения  $\Phi_{\text{He}^+}$  ионами  $\text{He}^+$  в различных схемах:

●, ▲ – ионы  $\text{He}^+$ , ×, □ – ионы ( $\text{D}^+ - \text{He}^+$ ), ○, △ – ионы ( $\text{He}^+ - \text{D}^+$ ).

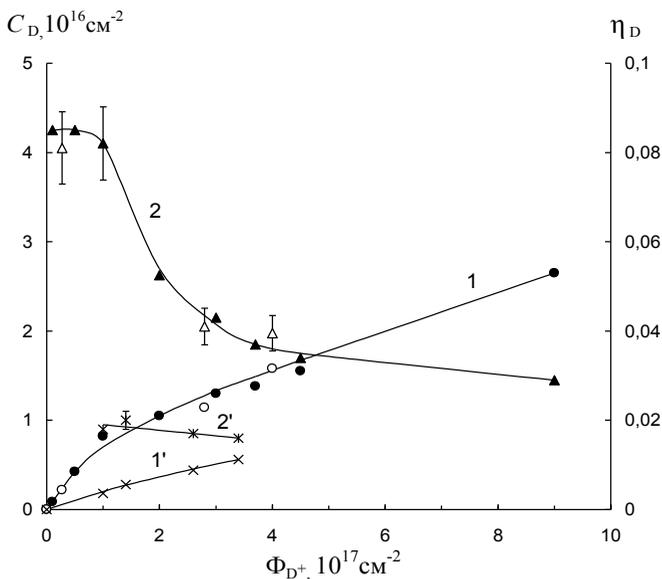


Рис.2. Зависимости концентрации  $C_D$  (1 и 1') и коэффициента захвата  $\eta_D$  (2 и 2') атомов дейтерия в вольфрамовом покрытии композиционной структуры (н.ст.+Cu+W(мкм)) от дозы облучения  $\Phi_{D^+}$  ионами  $D^+$  в различных схемах:

●, ▲ – ионы  $D^+$ , ×, □ – ионы  $(He^+ - D^+)$ , ○, Δ – ионы  $(D^+ - He^+)$ .

В [1–4] показано, что в W покрытии вследствие облучения ионами  $He^+$  и  $D^+$  образуются радиационные дефекты вакансионного типа, скопления междоузельных атомов вольфрама, дислокационные петли внедрения и газ-вакансионные комплексы  $He_mV_n$  и  $D_mV_n$ . Последовательное облучение W покрытий ионами  $He^+$  и  $D^+$  сопровождается по-видимому аналогичным механизмом формирования структурных нарушений. Уменьшение общего количества ( $C_D$ ,  $\eta_D$ ) накопленного дейтерия, ионно-имплантированного после предварительного облучения ионами  $He^+$ , а также спад интенсивности пика при  $T_m \approx 630 \text{ K}$  (см. рис.3) в спектре термодесорбции  $D_2$  и He из образца, облученного по схеме  $(He^+ - D^+)$ , в сравнении с интенсивностью этого же пика в спектре термодесорбции  $D_2$  из образца, облученного только ионами  $D^+$ , видимо, объясняется следующим образом. Предварительная имплантация ионов  $He^+$  образует дополнительные ловушки для атомов дейтерия, которые накапливаются в них при дальнейшем облучении ионами  $D^+$ . Такими дополнительными ловушками для атомов дейтерия могут быть низкоэнергетичные дислокационные петли внедрения, которые могут освобождать атомы дейте-

рия в процессе облучения ионами  $D^+$  при помощи радиационно ускоренной диффузии атомов к поверхности с последующей десорбцией в вакуум.

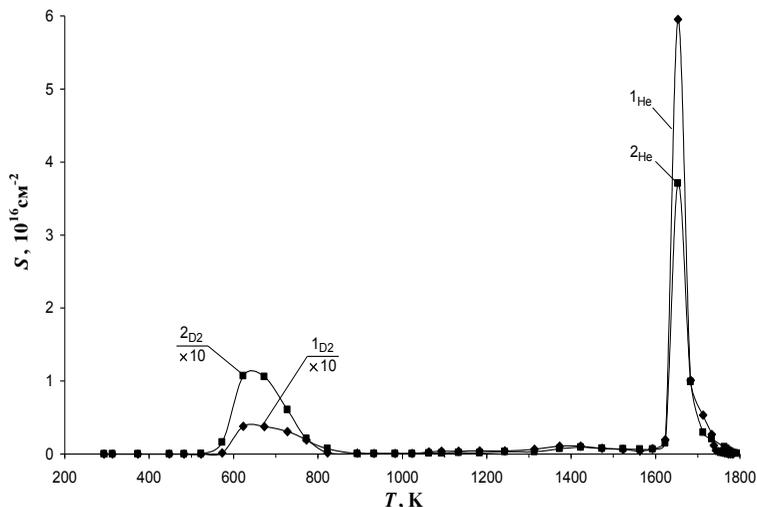


Рис.3. Спектры термической десорбции дейтерия и гелия из вольфрамовых покрытий композиционной структуры (н.ст.+Cu+W(мкм)), облученной последовательно ионами этих газов в комбинации ( $He^+ - D^+$ ): кривая ( $1_{D2}, 1_{He}$ ) –  $\Phi_{He^+} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $\Phi_{D^+} = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; кривая ( $2_{D2}, 2_{He}$ ) –  $\Phi_{He^+} = 0,98 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $\Phi_{D^+} = 3,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ;  $\alpha = 0,89 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Приведены результаты и следований накопления, удержания и выделения в вакуум последовательно имплантированных частиц дейтерия и гелия, образования и отжига собственных радиационных нарушений в кристаллической решетке и объеме вольфрамового покрытия и влияния этих процессов на радиационную стойкость исследованных композиционных структур. Показано, что предварительная имплантация ионов  $He^+$  приводит к уменьшению накопления дейтерия при последующей имплантации ионов  $D^+$ .

1. Л.П. Тищенко, Т.И. Перегон, Ю.И. Ковтуненко, В.В. Бобков, А.В. Онищенко, Р.И. Старовойтов, Изв. РАН, Сер. физ. 70 (2006) 1197.
2. V.V. Bobkov, A.V. Onishchenko, O.V. Sobol, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, Yu.E. Logachev, and L.P. Tishchenko, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 4 (2010) 852.
3. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, A.V. Onishchenko, E.N. Zubarev, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, Yu.E. Logachev, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 5 (2011) 806.
4. V.V. Bobkov, R.I. Starovoitov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenکو, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 8 (2014) 853.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ИМПЛАНТИРУЕМЫХ ИОНОВ НА  
РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В Si  
INFLUENCE OF CHEMICAL NATURE OF IMPLANTED IONS ON A  
FORMATION OF RADIATION DEFECTS IN Si**

Е.А. Боброва<sup>1</sup>, А.В. Леонов<sup>2</sup>, В.Н. Мордкович<sup>2</sup>, А.П. Бибилашвили<sup>3</sup>, Н.Д. Долидзе<sup>4</sup>,  
К.Д. Щербачев<sup>5</sup>  
Е.А. Bobrova<sup>1</sup>, A.V. Leonov<sup>2</sup>, V.N. Mordkovich<sup>2</sup>, A.P. Bibilashvili<sup>3</sup>, N.D. Dolidze<sup>4</sup>, K.D.  
Shcherbachev<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Отделение ФТТ, ФИАН им. П.Н. Лебедева, Ленинский проспект 53, Москва, Россия;*

<sup>2</sup> *Лаборатория РСП, ИПТМ РАН, ул. Акад. Осипяна 6, Черноголовка, Московская  
Область, Россия, alex25.08@mail.ru;*

<sup>3</sup> *Физический факультет, Тбилисский ГУ, пр.И. Чавчавадзе 13, Тбилиси, Грузия;*

<sup>4</sup> *Физический факультет, Грузинский ТУ, ул. М.Костава 77, Тбилиси, Грузия;*

<sup>5</sup> *Институт Новых Материалов и Нанотехнологий, НИТУ «МИСиС», Ленинский  
проспект 4, Москва, Россия.*

It was demonstrated that the differences of chemical activity of implanted ions (such as O<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>) may have a significant effects on a properties of an ion-implanted silicon.

Основные положения об образовании радиационных дефектов в полупроводниках (в частности, в Si) при ионной имплантации, сложившиеся в 70-х – 80-х годах прошлого века и разделяемые по сей день, исходят из того, что образование устойчивых радиационных дефектов является двустадийным процессом. На первой, так называемой динамической стадии, в мишени возникают области нарушенной кристаллической структуры, обогащенной вакансиями и смещенными в междоузлия атомами. На второй (квазихимической) стадии в акансии и междоузлия вступают в реакции между собой и с другими дефектами решетки, образуя комплексы различной сложности, часть из которых электрически активна [1]. При этом считается, что образование радиационных дефектов полностью определяется соотношением масс иона и атома мишени, энергией иона, дозой и интенсивностью облучения, температурой мишени [2]. Химическая природа иона во внимание не принимается. Между тем, позже было опубликовано несколько работ, из которых следует, что различие в природе иона определено способно повлиять на свойства кремния, подвергнуто ионной бомбардировке. Так значения концентраций дивакансий, возникающих в Si в результате генерации одинакового количества вакансий и междоузлий ионами кислорода и азота при комнатной температуре, почти в два раза отличаются друг от друга [3]. Показано также, что при близких условиях имплантации накопление дефектов в Si, облученном ионами фтора, гораздо сильнее выражено, чем в образцах, облученных ионами бора или фосфора [4].

Цель данной работы заключалась в систематическом изучении процесса образования заряженных радиационных дефектов в кремнии, облученном ионами элементов различной химической природы. Использовались ионы с близкой массой (азот, кислород, фтор, неон), а процесс имплантации проводился так, чтобы во всех случаях проективный пробег ионов в Si был одинаков, а вариации энергий ионов и доз облучения обеспечивали одинаковое значение энергии, переданной кремниевой мишени. Облучение проводилось при комнатной температуре, малая плотность тока ионного пучка обеспечивала отсутствие разогрева Si в процессе имплантации.

Исследовались образцы Si n-типа, выращенные методом Чохральского с удельным сопротивлением  $5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и кристаллографической ориентацией (100). Образцы предварительно были покрыты тонкой (0.1 мкм) пленкой термического диоксида кремния. Выбор энергии ионов обеспечивал толщину облученного слоя Si порядка 0.5 мкм. В облученных Si-SiO<sub>2</sub> структурах исследовался спектр уровней дефектов в запрещенной зоне Si методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS).

Основные результаты эксперимента сводятся к следующему:

1. Запрещенная зона всех облученных образцов до облучения содержит уровень с глубиной залегания  $E_c - 0.6 (\pm 0.02) \text{ эВ}$ .
2. В облученных ионами образцах наблюдается появление дефекта с уровнем  $E_c - 0.5 (\pm 0.02) \text{ эВ}$ , который, судя по литературе, присущ отрицательно заряженной дивакансии [5]. Концентрация дивакансий существенно зависит от природы иона и изменяется в отношении 1:1.5:3:3.5 для ионов O<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, F<sup>+</sup> соответственно.
3. Имплантация влияет и на концентрацию центров  $E_c - 0.6 \text{ эВ}$ , присущих исходным образцам. Облучение ионами O<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> существенно уменьшает концентрацию таких дефектов, имплантация ионами F<sup>+</sup> несколько увеличивает ее, а имплантация ионами Ne<sup>+</sup> не изменяет концентрацию указанного дефекта.

Характерные спектры DLTS иллюстрируются на рис.1.

Полученные результаты показывают, что изменение природы ионов оказывает существенно различное влияние на протекание квазихимических реакций с участием вакансий и междоузлий, что, в общем, не является неожиданным. Известно, например, что азот, внедренный в Si, ускоряет ассимиляцию вакансионно-междоузельных пар, уменьшает пересыщение облученной области радиационными дефектами и облегчает уход междоузельных атомов на поверхность образца, как место естественного стока междоузельных атомов [6]. Возникший избыток свободных вакансий естественно

стимулирует повышение концентрации дивакансий по сравнению с облучением ионами  $F^+$ , для которых характерно образование комплексов с вакансиями [7]. В свою очередь для кислорода в Si характерно образование комплексов, содержащих различное количество вакансий [2,5], препятствующих движению смещенных атомов по междоузлиям и стимулирующих образование кластеров междоузельной природы. Кроме того, атомы благородных газов (в т.ч. неон), которые химически инертны в атмосфере и не взаимодействуют с другими элементами, в облученном их ионами Si, способны образовывать комплексы с атомами кремния, причем такие комплексы содержат один атом благородного газа, но, по видимому, могут содержать различное количество атомов кремния [8]. Природа дефекта  $E_c - 0.6$  эВ, наблюдающегося как в исходном, так и в подвергнутом имплантации кремнии, нам неизвестна. Но очевидно, что это комплексный дефект, который может взаимодействовать как с вакансиями, так и с междоузлиями в зависимости от химической природы внедряемого в кремний иона.

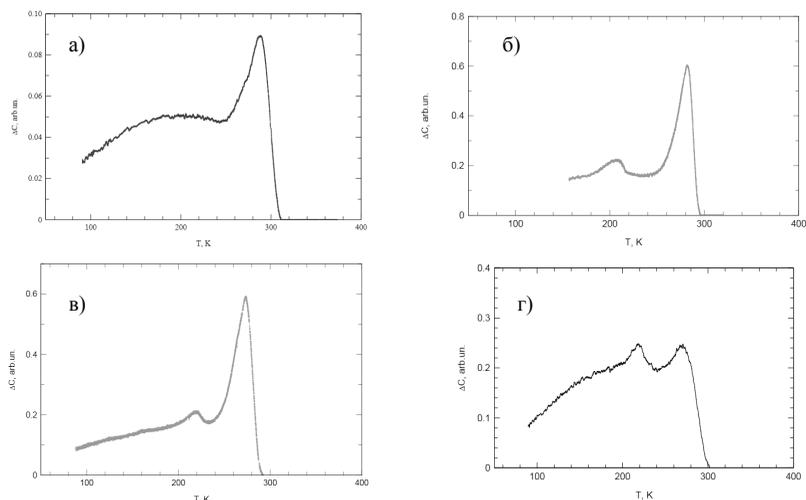


Рис.1 – Характерные спектры DLTS. а) необлученный; б) облученный  $F^+$ ; в) облученный  $Ne^+$ , г) облученный  $O^+$

Проведено изучение распределения деформации методом рентгеновской дифракции в слоях кремния, подвергнутых такой же имплантации, как и при изучении спектров DLTS, показывает не только зависимость изменений постоянной решетки Si от типа иона, но и сложный характер деформации по толщине имплантированного слоя (рис.2). Следует также иметь в виду, что в данной работе рассмотрены только эффекты,

вызванные только легкими ионами, к тому же в сравнительно узком диапазоне доз облучения. Это обстоятельство пока мешает приступить к построению модельных представлений, учитывающих химические особенности радиационного дефектообразования в облученном ионами Si.

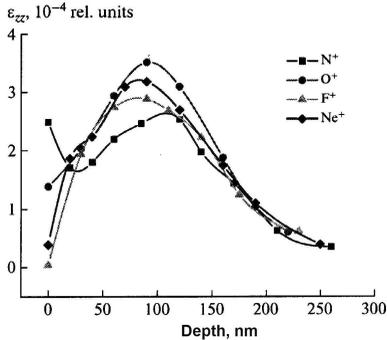


Рис.2 – Профиль напряжений в образцах, облученных ионами различной химической природы

В качестве реперного радиационного воздействия было проведено изучение влияния бомбардировки электронами с энергией 3 МэВ на спектры фотопроводимости аналогичных образцов Si, т. е. влияния в воздействия, не сопровождающегося химическими процессами. При этом было обнаружено появление дивакансионного дефекта с той же глубиной залегания, как при ионной имплантации, а также наличия дефектов Es – 0.6 эВ в исходных образцах, концентрация которых изменяется в зависимости от дозы электронного облучения.

1. Физические процессы в облученных полупроводниках, под ред. Л.С. Смирнова, Нвсб: Наука, 1977, 256с.
2. Х. Риссел, И. Руге, Ионная имплантация, Москва: Наука, 1983, 360с.
3. М.Ю. Бараночников, А.В. Леонов, В.Н. Мордкович, Н.М. Омеляновская, Влияние in-situ фотовозбуждения на радиационные дефекты в p-Si, подвергнутом ионной бомбардировке, ФТП, т.35 в.2 (1998), с. 523-527
4. Н.Н. Герасименко, А.А. Жуков, Герасименко Н.Н. (мл.), А.Н. Тарасенков, И.В. Ловягин, Аномальное дефектообразование в Si при имплантации ионов фтора, Изв. вузов, электроника, №4-5 (2005), 185-187
5. И.Д. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич, Радиационные эффекты в кремнии, Киев: Наукова думка, 1974, 197с.
6. A.R. Chelyadinskii, V.Yu. Yavid, S.N. Yakubenia, P. Zukowski, Nitrogen as Annihilation Centre for Point Defects in Implanted Silicon, Physics and Chemistry of Solid State, v.4 №3(2003), p.470-473
7. T. Umeda, I. Isoya, T. Ohshima, S. Onoda, N. Morishita, K. Okonogi, S. Shiratake, Fluorine – vacancy defects in fluorine – implanted Silicon studied by electron paramagnetic resonance, Appl. Phys. Letter, v.97 (2010), 041911
8. В.Д. Ткачев, А.В. Мудрый, Излучательная рекомбинация на внедренных атомах в ионно – легированных полупроводниках, Материалы IV-ой международной конференции «Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах», Вильнюс: Вильн. ГУ, 1985, с. 140-154

## PLASMA NITRIDING OF TITANIUM ALLOY Ti5Al4V2Mo

Yu.V. Borisyyuk, N.M. Oreshnikova, M.A. Berdnikova, A.V. Tumarkin, G.V. Khodachenko,  
A.A. Pisarev

*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe street, 31, Moscow, Russian Federation, e-mail: yvb65@mail.ru*

Titanium and its alloys are widely used in industry and medicine. These alloys are characterized by low specific weight, high corrosion resistance, and biocompatibility. However, low hardness and low wear resistance of these materials is one of the reasons limiting their wider use. Nitriding of titanium alloys with the purpose of improvement of their wear resistance is an important task. Many works were devoted to nitriding of titanium and low alloyed titanium [1-4], but not much is known about nitriding of highly alloyed titanium, which is a promising material for many applications. The superalloy Ti5Al4V2Mo has high strength and corrosion resistance, and it is widely used in industry at medium and high temperatures. Nevertheless, it was not studied in terms of plasma nitriding. This work is devoted to investigation of nitriding of Ti5Al4V2Mo in argon-nitrogen plasma of abnormal glow discharge.

The chemical composition of Ti5Al4V2Mo measured by electron dispersion spectroscopy is given in Table 1.

Table 1. The chemical composition of the alloy Ti5Al4V2Mo.

Chemical elements	Ti	V	Al	Mo	Cr	Fe
Composition% (weight)	84 – 89.3	4 – 5	4 – 6.3	1.5 – 2.5	0.8 – 1.4	0.4 – 0.8

The samples were rods 14 mm in diameter and 10 mm in length. They were polished and washed in ultrasonic baths of acetone and spirit before nitriding.

The home-made experimental installation for nitriding is shown in Fig. 1. It was pumped by a turbo-molecular and membrane pumps to the ultimate pressure of  $10^{-5}$  mbar. The samples were suspended on a titanium holder, which was attached to the cathode.

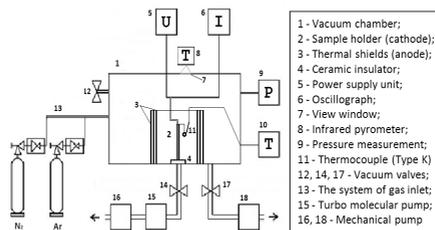


Fig. 1. Scheme of the experimental installation for plasma nitriding.

The anode was a system of coaxial cylindrical sheets giving thermal insulation to reach a higher temperature of the sample and make it more uniform over the surface. The abnormal glow discharge between the sample and the cylindrical anode was ignited at pressures of 0.1-10 mbar using a power supplier operated in the pulsed regime to keep the discharge stable.

Before nitriding, the samples were cleaned in a glow discharge plasma (gas: argon; pressure 0.5-0.8 mbar, voltage: 250-500 V, duration 15-30 minutes). Nitriding was performed in mixtures of argon and nitrogen 50%-50% in average. The gas compositions and pressures, discharge voltages, sample temperatures, and nitriding durations are given in Table 2.

Table 2. Nitriding parameters.

№	The composition of the gas mixture	Pressure p, mbar	Voltage U, V	Temperature of sample T, °C	Duration of nitriding process t, h
1	60%Ar+40%N <sub>2</sub>	3-3.5	480-550	500	4
2	60%Ar+40%N <sub>2</sub>	3.5	500-560	600	3.5
3	40%Ar+60%N <sub>2</sub>	4	550-590	700	3.5
4	50%Ar+50%N <sub>2</sub>	3.8-4.2	600-640	800	3
5	40%Ar+60%N <sub>2</sub>	4-4.5	600-640	900	3

The samples after nitriding changed their colors. They were of different grayscale at temperatures of 500-800°C and changed color to gold at 900°C. The samples were cut and polished; and the polished surface was chemically etched in the solution of 33% HF, 33% HNO<sub>3</sub> and 33% glycerol for 1-2 seconds. The cross-section was examined in the electron microscope Hitachi TM1000. The depth profile of the hardness over the cross-section was measured using Microhardness tester FM-800.

Fig. 2 shows SEM images of the cross-sections of the five treated samples and that of the virgin sample.

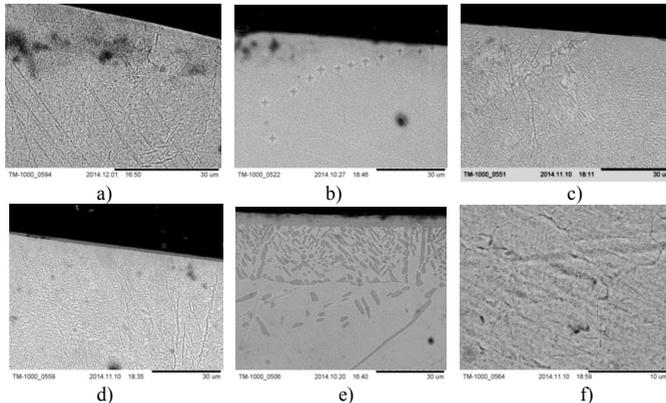


Fig. 2. Cross-sections of the samples. Temperature of processes: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; d) 800 °C; e) 900 °C; f) the untreated sample.

One can see that the structure of the near surface region drastically changed at the temperature of 900°C (Fig. 2e). One can see a rather pronounced layer of titanium nitride (a few micrometers thick) and a rather deep layer of nitride precipitates (about 30 μm). At lower temperatures, there is no thick region of precipitates, but one can tentatively see very thin layers of nitrides on the surface even at the lowest temperature of 500 °C (Fig. 2a-d).

The hardness as a function of temperature measured perpendicular to the surface of treated samples before their cutting is demonstrated in Fig. 3a. The hardness exceeds the initial value (dashed red line) even at the lowest temperature of nitriding 500 °C and steadily increases with temperature. The maximum hardness was observed if the sample was treated at 900 °C. It was approximately equal to 820 HV, and this was approximately 1.7 times higher than the hardness of the original sample.

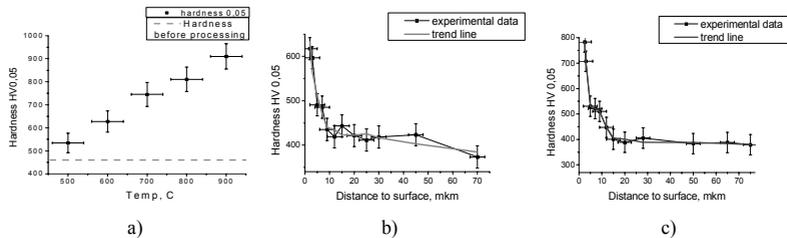


Fig. 3. a) The graph of the surface hardness of samples on the temperature of the processing. The graphs of hardness as a function depth at temperatures b) 600 °C and c) 900 °C .

Depth profiles of the hardness for two samples treated at 600 and 900 °C are shown in Fig. 3b, 3c. Similar types of dependencies are observed for other samples. The hardness decreases with depth. The depth of enhanced hardness increases with temperature, and this is not surprising. But one must mention interesting features of these dependencies. First, this depth is much higher than the thickness of the dense nitride layer at all temperatures used. Second, this depth is less than the thickness of the layer containing nitride precipitates at 900 °C. Third, the core hardness of the samples is less than that of the initial value approximately 1.2 times.

X-ray diffraction analyses was performed using diffractometer D8 DISCOVER (Bruker) and  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Phase identification was performed using software Bruker AXS DIFFRAC.EVA v.3.0 and international database ICDD PDF-2. Experimental spectra for the sample treated at 900 °C and identified phases are given in Fig. 4. The main phases are  $\alpha$ -Ti (hcp) and titanium nitride of variable nitrogen concentration  $\text{TiN}_{1-x}$ , (fcc). The lines of two phases are asymmetric that is possibly connected with depth nonuniformity of nitrogen concentration. The alloy  $\text{Ti5Al4V2Mo}$  initially contains two phases ( $\alpha$ + $\beta$ ), therefore  $\beta$ -Ti

(bcc) is also observed. Additionally,  $\omega$ -Ti which may be formed in non-equilibrium conditions of plasma implantation was also formed in the sample. Parameters of this phase are slightly different from the table values, and this may be due to presence of V in the solid solution in the alloy. Additionally, traces of titanium dioxide  $\text{TiO}_2$ , and tetragonal phases  $\epsilon$ -TiN and  $\text{Ti}_2\text{N}$  were also observed. Complex composition can be due to non-uniformity of nitrogen concentration that decreases from the surface to the depth due to diffusion.

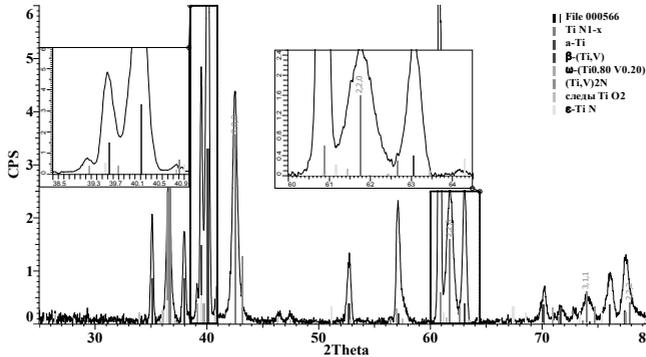


Fig. 4. X-ray diffraction spectra of the sample nitrided at 500-900 °C. Phases identified are given by vertical lines.

Concluding remarks are as follows. Highly alloyed titanium  $\text{Ti5Al4V2Mo}$  was treated in abnormal glow discharge in a mixture of Ar and  $\text{N}_2$  at temperatures 500-900 °C. Gold color, which is typical for titanium nitride, appeared at 900 °C. At this temperature, a layer ( $\sim 5 \mu$ ) of dense nitrides and a layer ( $\sim 30 \div 50 \mu$ ) of nitride precipitates appeared, and the hardness at the surface increased 1.7 times with respect to untreated material. Increase of the hardness was observed at all temperatures used, including the lowest temperature of 500 °C. The hardness decreases with depth. It was found that at large depths the hardness was 1.2 times less than the initial value. X-ray analyses demonstrated complex phase composition consisting mainly of  $\alpha$ -Ti and  $\text{TiN}_{1-x}$  with traces of  $\beta$ -Ti,  $\omega$ -Ti,  $\text{TiO}_2$ ,  $\epsilon$ -TiN, and  $\text{Ti}_2\text{N}$ . The complex phase composition is due to complex initial composition, non-uniformity of nitrogen concentration through the depth, and non-equilibrium conditions of plasma impact.

- [1] S.R. Hosseini, A. Ahmadi, *Vacuum* 87 (2013) 30-39
- [2] S. Gokul Lakshmi, D. Arivuoli, *Tribology International* 37 (2004) 627-631
- [3] J.R. Sobiecki, T. Wierzchoń, J. Rudnicki, *Vacuum* 64 (2001) 41-46
- [4] N. Kashaev, H.-R. Stock, P. Mayr, *Surface and Coatings Technology* 2000 (2005) 502-506

ЛАТЕНТНЫЕ ТРЕКИ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ  
LATENT TRACKS OF HEAVY IONS IN THE POLYETHYLENTEREPHTHALATE

А.И. Виленский<sup>1</sup>, К.Г. Саббатовский<sup>2</sup>  
A. I. Vilensky, G. K. Sabbatovskii

<sup>1</sup> Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН, 119333 Ленинский просп.59, Москва, Россия. E-mail: [track@eimb.ru](mailto:track@eimb.ru)

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. 119991 Ленинский просп. 31, Москва, Россия

Latent tracks, track membranes as education nanometer range, are relevant and promising object for research. Analysis of published data and our results show that latent tracks of heavy ions in the high-PET after contact with an aqueous solution can be viewed as an array of through nanocapillaries of which removed radiolysis products that are suitable for the study of electrical properties of. The paper tracks krypton diameter measured in polyethylene terephthalate filtration (water) and conductometric methods.

Латентные треки, трековые мембраны как образования нанометрового диапазона, представляют собой актуальный и перспективный объект для исследований. Анализ литературных данных и результаты наших исследований показывают, что латентные треки тяжелых высокоэнергетических ионов в ПЭТФ после контакта с водным раствором можно рассматривать, как массив сквозных нанокапилляров из которых удалены продукты радиолитического распада, которые пригодны для исследования электрофизических свойств. В работе измерены диаметр треклов криптона в полиэтилентерефталате фильтрационным (вода) и кондуктометрическим методами.

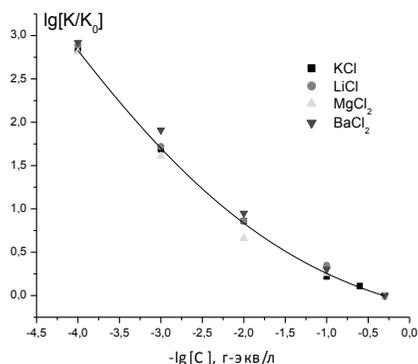


Рис.1. Отношение удельной электропроводности электролита в треках ПЭТФ ( $D = 4.3 \text{ нм}$ ) к объемной удельной электропроводности раствора ( $K/K_0$ ) в зависимости от концентрации электролита. Толщина пленки 10 мкм

Средние диаметры сердцевины треков составляли 3,9-4,1 нм. Значения размеров пор треков рассчитанные из электрического сопротивления облученной пленки при использовании 0,5 М раствора KCl составляли 4,3-4,4 нм. Как видно, значения диаметров треков определенные двумя различными способами хорошо согласуются друг с другом и с литературными данными.

На рис.1 показана зависимость отношения удельной электропроводности растворов электролита в треках пленки ПЭТФ к объемной электропроводности при той же концентрации электролита,  $K/K_0$  от исходной концентрации  $C$  растворов KCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>. Обнаружено значительное превышение измеренных величин над объемными значениями, что связано с избыточным присутствием в треках противоионов. Для концентраций  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  г-экв/л эта величина составляла порядка 600-800 соответственно, в зависимости от типа электролита.

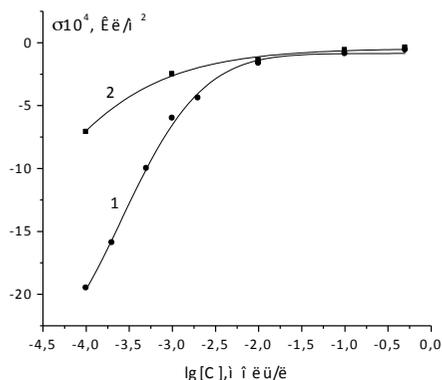


Рис. 2. Зависимость плотности поверхностного заряда  $\sigma$  треков ПЭТФ от концентрации электролита. Толщина пленки 10 мкм. 1-LiCl, 2-KCl.

На рис. 2. изображены зависимости поверхностного заряда ( $\sigma$ ) треков от концентрации электролитов. Для зависимостей  $\sigma$  от концентрации KCl и LiCl (рис.2) отметим понижение отрицательного поверхностного заряда при повышении концентрации электролитов. Причем величины  $\sigma$  для LiCl (Рис.2, кривая 1) выше, чем для KCl (кривая 2), особенно в области низких концентраций электролита. Понижение заряда поверхности треков можно связать с предпочтительной адсорбцией катионов (противоионов), что приводит к понижению отрицательного заряда поверхности треков при повышении

концентрации электролитов. Более высокие значения  $\sigma$  для LiCl по сравнению с KCl можно объяснить более высокой адсорбционной способностью иона  $K^+$  по сравнению с ионом  $Li^+$ .

Для зависимостей  $\sigma$  от концентрации  $BaCl_2$  и  $MgCl_2$  (рис.3) наблюдается плавное понижение поверхностного заряда поверхности треков с повышением концентрации электролита. В то же время зависимости  $\sigma$  от концентрации  $MgCl_2$  и  $BaCl_2$  имеют отличия. Так, для  $BaCl_2$  наблюдается перезарядка поверхности треков при концентрации  $2.5 \times 10^{-2}$  г-экв/л. Тогда как для  $MgCl_2$  во всем интервале концентраций поверхность трека сохраняет отрицательный заряд. Этот факт может быть объяснен более низким потенциалом адсорбции ионов магния по сравнению с ионами бария.

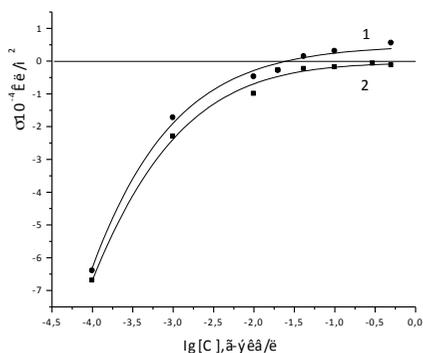


Рис.3. Зависимость плотности поверхностного заряда  $\sigma$  треков ПЭТФ от концентрации электролита С. Толщина пленки 10 мкм. 1- $BaCl_2$ , 2- $MgCl_2$ .

Таким образом, анализ литературных данных и результаты наших исследований показывают, что латентные треки тяжелых высокоэнергетических ионов в ПЭТФ после контакта с водным раствором можно рассматривать как массив сквозных нанокapилляров, пригодный для дальнейших исследований электрофизических свойств.

**ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ  
ПОВЕРХНОСТИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАДИАЛЬНОГО ПУЧКА ИОНОВ  
АРГОНА С ЭНЕРГИЕЙ ДО 5 КЭВ  
FEATURES OF MODIFICATION OF THE CYLINDRICAL SURFACE UNDER  
ARGON RADIAL BEAM IMPACT WITH ENERGIES UP TO 5 KEV**

Р.А. Валиков, А.С. Яшин, Б.А. Калинин, Н.В. Волков  
R.A. Valikov, A.S. Yashin, B.A. Kalin, N.V. Volkov

*Кафедра №9, НИЯУ «МИФИ», г.Москва, Россия, yashin\_itf@mail.ru*

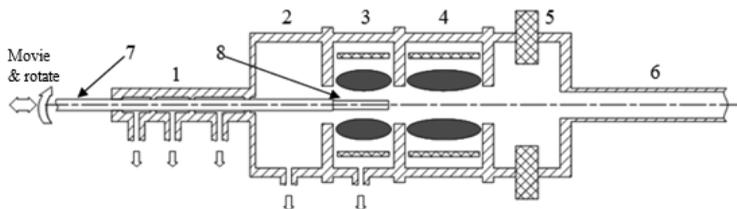
Features of ion-modification of the outer surface of the tubes from E110 alloy (Zr-1%Nb) were investigated. Samples were treated by radial Ar<sup>+</sup> beam (0.5-5.0 keV, (5-10)×10<sup>18</sup> ion/cm<sup>2</sup>) on installation ILUR-03. The smoothing of relief formed during mechanical abrasion as a result of ion bombardment is established. It is shown, that ion polishing effect is maximal for the certain size of roughnesses.

Повышение качества поверхности изделий является важной задачей для многих областей науки и техники. Так, например, коррозионная стойкость оболочек твэлов ядерных реакторов в потоке теплоносителя в значительной степени определяется состоянием поверхности трубок, в частности – параметрами рельефа и чистотой по примесям [1-3]. Одним из наиболее эффективных методов воздействия на состояние поверхности материалов является ионно-пучковая обработка. Характер модифицирования существенно зависит от условий облучения.

С точки зрения влияния топографии поверхности на эксплуатационные свойства изделий, параметрическое описание профиля не является универсальным, поскольку характер неровностей при одинаковых значениях  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$  и т.п. существенно влияет на физику процессов, протекающих на поверхности материала. В связи с этим, для изучения рельефа ионно-обработанной поверхности актуальным представляется использование вероятностно-статистических методов [4-5].

Исследования проводились на фрагментах трубок из сплава Э110 (Zr-1%Nb) внешним диаметром 9,15 мм, длиной до 500 мм в состоянии после механической шлифовки. Внешняя поверхность образцов была обработана радиальным пучком ионов Ar<sup>+</sup> с широким энергетическим спектром 0,5-5,0 кэВ до дозы (5-10)×10<sup>18</sup> ион/см<sup>2</sup> на специализированной установке ИЛУР-03, схема которой показана на рисунке 1 [6]. Проведенная модернизация установки и источника ионов позволила более эффективно утилизировать распыленный материал из зоны ионного пучка, повысить скорость обработки и стабильность параметров пучка за счет автоматизации контроля натекания рабочего газа и перемещения обрабатываемого изделия. Использование пучка ионов с

энергиями до 5 кэВ также позволяет снизить энергетическую нагрузку на образец и исключить влияние термоактивируемых физико-химических процессов.



1 – шлюз, 2 – переходная камера, для стабилизации давления, 3, 4 – камеры с ионными источниками, 5 – магнетронная камера, 6 – камера для выхода образца, 7 – манипулятор для вращения и перемещения образца в автоматическом режиме, 8 – образец

Рис. 1. Оптические фотографии внешней поверхности образцов

Для анализа состояния поверхности использовались методы профилометрии, оптической и ионной растровой микроскопии. Профилограммы образцов снимались на профилометре TR-200 (A&D, Japan) на длинах трасс до 2,5 мкм. Для каждой профилограммы  $h(x)$  строились гистограммы распределения высот неровностей профиля по высоте, которые проверялись на соответствие нормальному закону распределения вида:

$$N(h) = N_0 \exp\left(\frac{x-b}{c}\right)^2, \quad (1)$$

где  $N_0$ ,  $b$ ,  $c$  – некоторые постоянные.

Также проводился анализ функции распределения неровностей профиля, которая оценивалась по формуле:

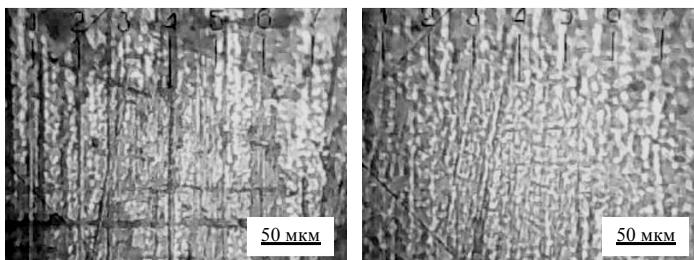
$$I(T) = 1/2\pi L \left| \int_0^L \exp(i 2\pi x/T) h(x) dx \right|^2, \quad (2)$$

где  $L$  – длина профилограммы ( $L=1$  мм),  $T$  – характерные расстояния между вершинами неровностей,  $i$  – мнимая единица.

Как можно видеть из рис.2, ионно-пучковая обработка приводит к формированию сглаженного рельефа поверхности и технологические поперечные риски –царапины, возникшие при шлифовке (рис.2а) не выявляются (рис.2б). При этом удаляется слой материала толщиной до 1 мкм, что способствует удалению загрязнений на поверхности и значительно снижает их концентрацию в приповерхностных слоях.

На рис. 3 показаны типичные гистограммы распределения неровностей внешней поверхности по высотам, построенные для образцов до и после ионной обработки. Результаты анализа гистограмм показали, что все распределения подчиняются

нормальному закону с критерием  $R^2=0,97-0,99$ .



а – в штатном состоянии, б – после ионно-лучевой обработки дозой  $5 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>

Рис. 2. Оптические фотографии внешней поверхности образцов:

Параметры зависимостей указывают на повышение однородности рельефа за счет сглаживания неровностей в соответствии с известными механизмами ионной полировки. При этом происходит уменьшение ширины распределения неровностей профиля.

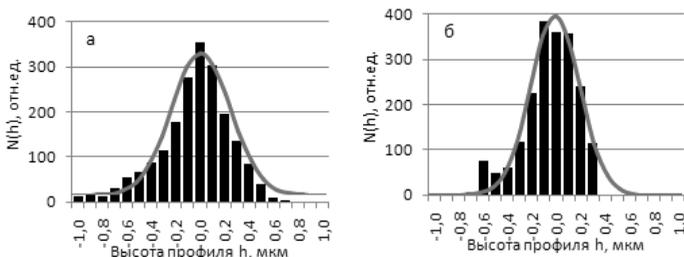
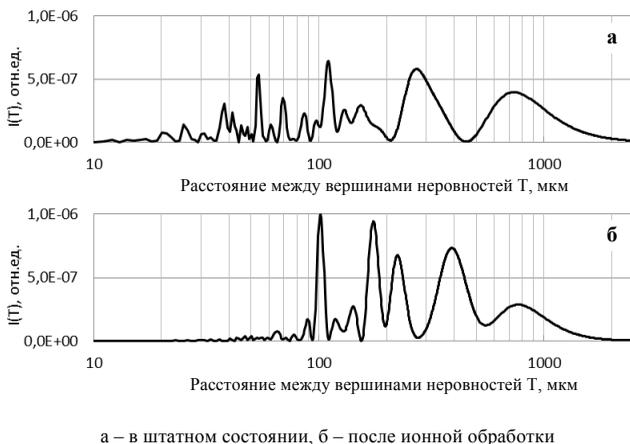


Рис. 3. Гистограммы распределения неровностей внешней поверхности по высотам для образцов: а) в штатном состоянии, б) после ионной обработки

На рис. 4 показаны типичные графики распределения расстояний между неровностями поверхности  $I(T)$ , измеренные в интервале длин трасс от 10 до 1000 мкм на внешней поверхности образцов. В результате анализа полученных зависимостей  $I(T)$  установлено, что ионная обработка в выбранных режимах приводит к снижению плотности неровностей  $I(T)$ , расположенных на расстоянии 10 - 100 мкм друг от друга. Область плотности распределения от 200-300 мкм до 1000 мкм остается практически без изменений, что связано с особенностями технологической обработки изделия, например: биение шли фовальной инструмента и длиномерного трубчатого образца, несовершенство формы оболочки, которые обусловлены условиями прокатки и взаимной скоростью перемещения изделия и инструмента.

Таким образом, полировка внешней поверхности пучком ионов с широким энергетическим спектром позволяет получить изделие с более высоким качеством поверхности, по сравнению с методом механической шлифовки. С помощью вероятностно-статистических методов оценки поверхности на больших длинах трасс показано, что ионная полировка даже в течение небольшого времени обработки позволяет полностью убрать мелкие неровности поверхности и в значительной степени сгладить крупные технологические царапины.



а – в штатном состоянии, б – после ионной обработки  
Рис. 4. График распределения плотности расстояний между неровностями профиля внешней поверхности трубчатых образцов

Изучение поверхности методами оптической и ионной растровой микроскопии подтверждают значительное снижение числа и глубины неровностей и технологических царапин после ионной полировки, что оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость и износостойкость обработанных изделий.

1. А.В. Никулина, А.Г. Мальгин, Атомная энергия. Т. 105, вып. 5 (ноябрь 2008) 259-266.
2. I.A. Evdokimov, V.V. Likhanskii, T.N. Aliev, V.G. Zborovskii, M.Y. Kolesnik. Journal of Nuclear Materials. 424 (2012) 190–196.
3. В.А. Калинин, В.Р. Кривобок, Н.В. Волков, С.Н. Янин, О.К. Асаинов, Р.А. Валиков, А.С. Яшин, Известия высших учебных заведений. Физика. Т. 55, № 12-2 (2012) 136-140.
4. А.Н. Табенкин, С.Б. Тарасов, С.Н. Степанов, Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт, СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. –276 с.
5. А.П. Хусу, Ю.Р. Витенберг, В.А. Пальмов, Шероховатость поверхностей: теоретико-вероятностный подход, М.: Наука, 1975.–343 с.
6. N.V. Volkov, B.A. Kalin, R.A. Valikov, A.S. Yashin, V.N. Yalcev, Известия высших учебных заведений. Физика. Т. 55, № 12-3 (2012) 186-190.

**ИМПЛАНТИРУЕМЫЕ ИОНАМИ P<sup>+</sup> СЛОИ ГЕРМАНИЯ НА SI(100) ДЛЯ  
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ПРИБОРОВ**  
**P<sup>+</sup> IONS IRRADIATION OF GE LAYERS ON SI(100) FOR LIGHT EMITTING  
DEVICES**

Д.В. Гусейнов<sup>1</sup>, С.А. Денисов<sup>1,2</sup>, А.В. Нежданов<sup>1</sup>, И.Н. Антонов<sup>1</sup>, Д.И. Тетельбаум<sup>1</sup>,  
П.А. Юнин<sup>1,2</sup>, В.Н. Трушин<sup>1</sup>, Д.О. Филагов<sup>1</sup>, М.В. Степихова<sup>1,2</sup>,  
З.Ф. Красильник<sup>1,2</sup>, В.Г. Шенгуров<sup>1,2</sup>  
D.V. Guseinov<sup>1</sup>, S.A. Denisov<sup>1,2</sup>, A.V. Nezhdanov<sup>1</sup>, I.N. Antonov<sup>1</sup>, D.I. Tetel'baum<sup>1</sup>,  
P.A. Yunin<sup>1,2</sup>, V.N. Trushin<sup>1</sup>, D.O. Filatov<sup>1</sup>, M.V. Stepikhova<sup>1,2</sup>, Z.F. Krasil'nik<sup>1,2</sup>,  
V.G. Shengurov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия,

[guseinov@phys.unn.ru](mailto:guseinov@phys.unn.ru)

<sup>2</sup> Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

Influence of P<sup>+</sup> ions irradiation of strained Ge/Si epitaxial layers on their photoluminescence (PL) properties was investigated. The strong increase of PL intensity at 1.6  $\mu\text{m}$  has been observed in these structures at room temperature and described by the enhanced  $\Gamma$  valley filling by electrons and direct gap transitions in heavily doped Ge layers.

Проблема создания светоизлучающих компонент на кремнии является основным сдерживающим фактором в развитии кремниевой оптоэлектроники. Здесь особый интерес представляют эпитаксиальные слои германия на кремнии. Будучи технологически совместимыми с основными компонентами интегральной микроэлектроники, и, вследствие особенностей “псевдо-прямой” запрещенной зоны [1], слои германия интересны с точки зрения возможностей создания на их основе интегральных фотодетекторов, электрооптических модуляторов и др. Немаловажно создание лазера на Ge [2]. Ключом к формированию эффективно излучающих слоев германия с высокими коэффициентами оптического усиления (до 400  $\text{см}^{-1}$ ) является инженерия зонной структуры Ge, где основную роль играют деформации растяжения кристаллической решетки и уровень легирования эпитаксиального слоя [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния имплантации ионов P<sup>+</sup> в слои Ge, выращенные на Si(100), и последующего отжига на их фотолуминесцентные

свойства.

Для роста эпитаксиальных слоев германия в работе использовались двухдюймовые подложки кремния ориентации (100) марки КЭФ-5÷10, нагрев которых осуществлялся с помощью печи с нагревателем из танталовых лент. Поток атомов Si при выращивании буферного слоя создавался сублимацией кремниевых источников, а поток атомов Ge формировался при разложении германа ( $\text{GeH}_4$ ), напускаемого в камеру роста, на «горячей проволоке». В качестве «горячей проволоки» в работе использовалась танталовая полоска, нагреваемая пропусканием тока. После предостового отжига подложки в течение 10 минут при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и выращивания буферного слоя Si толщиной 0.2 мкм при температуре  $1000^\circ\text{C}$  осуществляли рост эпитаксиального слоя Ge при  $350^\circ\text{C}$ . Давление германа  $P_{\text{GeH}_4}$  в процессе роста одной структуры поддерживалось постоянным, но для разных структур варьировалось в интервале  $(2\div 6) \cdot 10^{-4}$  Торр. Также варьировалась для разных структур и температура  $T_a$  проволоки:  $1350 \div 1500^\circ\text{C}$ . Толщина слоя Ge составляла 0.3 – 1.5 мкм.

Имплантация ионами  $\text{P}^+$  проводилась на установке ИЛУ-200. Использовались одно- (с энергией 60 кэВ) и двухстадийный (вначале с энергией 80 кэВ и затем 20 кэВ для создания равномерного профиля легирования) режимы имплантации. В зависимости от стадийности варьировались и дозы имплантации: от  $0.4 \cdot 10^{14}$  до  $4 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ . Затем имплантированные образцы закрывались покровным слоем оксида кремния толщиной 0.25 - 0.3 мкм и проводился их отжиг на установке «Изоприн» при температуре  $700 - 800^\circ\text{C}$  в течение 30 минут на воздухе или в атмосфере аргона.

Итоговые структуры исследовались методами рентгеновской дифракции (РД) (Bruker D8 Discover), сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6490), атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Solver Pro) и эффекта Холла. Люминесцентные измерения проводились на Фурье спектрометре BOMEM DA3 с разрешением до  $0.1 \text{ см}^{-1}$  при  $T=77$  и  $300 \text{ K}$ . Сигнал фотолюминесценции (ФЛ) возбуждался Nd:YAG лазером на удвоенной частоте ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$ ), мощность лазера – 200 мВт. Для детектирования сигнала ФЛ использовался охлаждаемый германиевый детектор модели «Edinburgh Instruments EI-A».

Проведенные исследования показали, что выращенные слои Ge на Si(100) имеют достаточно высокое структурное совершенство (рис.1). Отметим, что после ионной имплантации и последующего отжига структурное совершенство улучшается (таблица 1). Кроме того, увеличивается растягивающее напряжение в слое  $\text{n}^+\text{-Ge}$ .

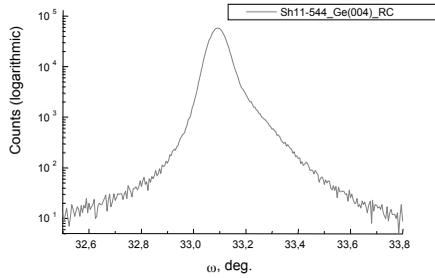


Рис. 1. Кривая качения дифракционного пика отражения Ge(004) (образец 11-544).

Таблица 1. Параметры структур Si/n<sup>+</sup>-Ge

Образец	Параметры слоя Ge (по данным РД)			Уровень легирования	
	Ширина кривой качения ( $\Delta\omega_{1/2}, ^\circ$ ) до / после имплантации и отжига	Растяжение слоя в плоскости роста (eps, %)	Толщина слоя ( $d_{Ge}$ , мкм)	Данные TRIM ( $n$ , см <sup>-3</sup> )	Измерения Холла ( $n$ , см <sup>-3</sup> , $\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с)
Sh11-544	0,18°	0,07°	0.16%	~ 0.55	8.4·10 <sup>19</sup> см <sup>-3</sup>
Sh11-548	0.31°	0.17°	0.18%	~ 0.35	1.8·10 <sup>20</sup> см <sup>-3</sup>
Sh11-541	0.15°	-	-	~ 1.4	4.8·10 <sup>20</sup> см <sup>-3</sup>
Sh11-561(8)	0.14	0,06°	0.07%	~ 1.1	2.9·10 <sup>19</sup> см <sup>-3</sup> , $\mu = 386$ см <sup>2</sup> /В·с
Sh11-561(6)	0.14	0,06°	0.12%	~ 1.1	5.6·10 <sup>19</sup> см <sup>-3</sup> , $\mu = 370$ см <sup>2</sup> /В·с
Sh11-561(4)	0.14	0,06°	0.13%	~ 1.1	8.5·10 <sup>19</sup> см <sup>-3</sup>

В структурах наблюдается сигнал фотолуминесценции в диапазоне длин волн 1.6 мкм, сравнимый, для ряда структур, по интенсивности сигнала с сигналом ФЛ объемного Ge. Наблюдаемый сигнал сверхлинейно зависит от интенсивности возбуждения и претерпевает сильное гашение при низких температурах, что очевидно связано с уменьшением концентрации электронов в  $\Gamma$  долине и указывает на прямозонный механизм излучательной рекомбинации.

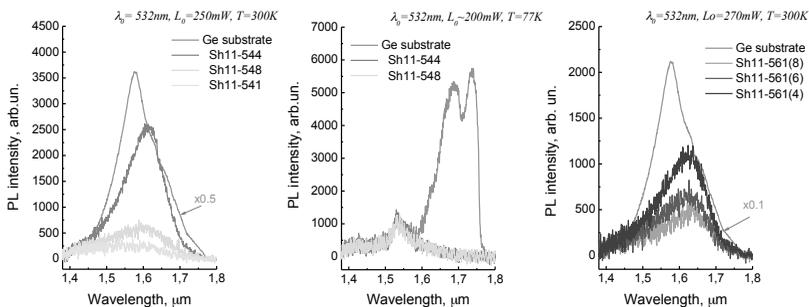


Рис. 2. Спектры ФЛ структур Si/n+-Ge, полученных при разных условиях роста, ионной имплантации и постимплантационного отжига. Сигнал ФЛ измерялся при температурах 300 и 77 К, в качестве образца сравнения использовалась подложка германия марки ГДГ-40.

Таким образом, в работе рассмотрены структурные особенности и люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев германия на кремнии, выращенных методом химического газофазного осаждения с горячей проволокой и в последующем имплантированных ионами P<sup>+</sup>. Показано, что используемые технологии роста и легирования позволяют получать слои Ge с высокой степенью растяжения кристаллической решетки ( $\epsilon \leq 0.18\%$ ) и высоким уровнем легирования ( $n \leq 1.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). При определенных условиях роста, легирования и отжига, в структурах наблюдается интенсивный сигнал ФЛ в диапазоне длин волн 1.6 мкм, сравнимый по уровню сигнала с сигналом ФЛ объемного Ge. Наблюдаемый сигнал ФЛ в диапазоне длин волн 1.6 мкм претерпевает сильное гашение с уменьшением температуры, что, очевидно, свидетельствует о его прямозонной природе.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 14-02-31370\_мол\_а), Президента РФ (МК-7021.2015.2), а также Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект № 2014/134).

1. D. Ahn, C.Y. Hong, J.F. Liu *et al.* // Optics Express, V. 15, 3916 (2007).
2. R.E. Camacho-Aguilera, Y. Cai *et al.* // Optics Express, V. 20, 11316 (2012).
3. J. Liu, X. Sun, D. Pan *et al.* // Optics Express, V. 15, 11272 (2007).

**ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В  
КРЕМНИЙ, ВЫЗВАННОЕ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ ГЕЛИЯ  
THE REDISTRIBUTION OF IRON ATOMS IMPLANTED IN SILICON BY  
IRRADIATION WITH HELIUM IONS**

В.И.Зиненко\*, Ю.А.Агафонов\*, В.В.Сарайкин#

V.I. Zinenko\*, Yu. Agafonov\*, V.V. Saraykin#

\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем  
технологии микроэлектроники и особых чистых материалов Российской Академии Наук  
ул.Академика Осипьяна, д.6, 142432 г. Черноголовка, Россия, [zinenko@iptm.ru](mailto:zinenko@iptm.ru)

#Федеральное государственное унитарное предприятие Научно-исследовательский  
институт Физических проблем им.Ф.В. Лукина, Проезд 480б, д.6, 124460 г. Москва,  
Зеленоград,Россия

It is shown that using radiation defects created by helium ions, it is possible to significantly  
change the shape and depth profiles of iron atoms implanted in the silicon during annealing

В нашей работе [1] мы наблюдали интересную трансформацию концентрационного  
профиля имплантированных в кремний атомов железа ( $E = 85$  кэВ, доза  $5,5 \text{ E}13 \text{ см}^{-2}$ )  
после последующего облучения ионами гелия ( $E = 40$  кэВ, доза  $1,0 \text{ E}16 \text{ см}^{-2}$ ) и отжига  
на воздухе в течение 7 часов при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Исходный имплантационный

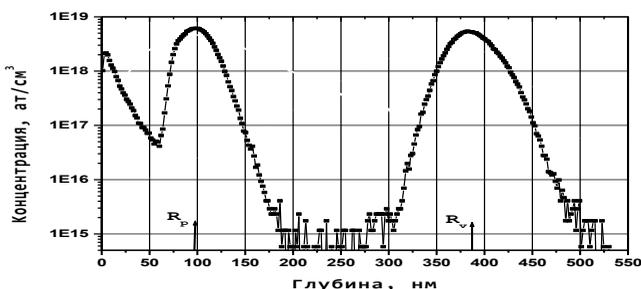


Рис. 1. Профиль распределения атомов железа после облучения ионами гелия и отжига на  
воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , 7 часов.

Fig.1. The profile of iron atoms after  $\text{He}^+$  irradiation and annealing in air ( $900^\circ\text{C}$ , 7 hours).

профиль атомов железа (проективный пробег  $R_p \sim 90$  нм) разделился на два пика (Рис.1). Первый пик совпадает с исходным проективным пробегом  $R_p$ , а второй находится на глубине  $R_v \sim 375$  нм, совпадающей с максимумом распределения радиационных дефектов (вакансий), созданных пучком ионов гелия. Распределение вакансий рассчитывалось по программе SRIM. Хорошо известно, что дополнительное облучение химически не активными ионами ( $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^+$ ) создает радиационные дефекты, приводящие к радиационно ускоренной диффузии легирующей примеси [2]. В нашем случае максимум радиационных дефектов, созданных ионами гелия на глубине  $R_v = 375$  нм, является мощным стоком для диффундирующих атомов железа. Характерно, что атомы железа, захваченные на стоках, могут выбывать из диффузионного процесса за счет образования силицидов железа ( $FeSi$ ,  $FeSi_2$ ). Как показано в работе [3], образование полупроводниковой фазы дисилицида железа  $\beta$ - $FeSi_2$  начинается уже при  $350^\circ C$ . С

Из рис.1 видно, что первый и второй пики атомов железа разделены слоем чистого кремния шириной  $\sim 100$  нм (концентрация атомов железа в этом слое падает до фонового значения  $\sim 10^{14}$  ат/см<sup>3</sup>). Такая структура напоминает структуру волновода со стенками из дисилицида железа. Как известно, полупроводниковая фаза  $\beta$ - $FeSi_2$  является перспективным кандидатом для создания структур, излучающих на длине волны  $\sim 1,5$  мкм — "окне прозрачности" кремния [3,4]. Очевидно, что применение инженерии радиационных дефектов для управления имплантационными профилями атомов железа и соответствующий подбор среды для отжига представляют интерес для работ в области кремниевой оптоэлектроники.

В данной работе мы исследовали трансформацию профилей распределения имплантированных в образцы Si (100) КЭФ- 7,5 ионов  $^{54}Fe^+$  в зависимости от дозы имплантации, энергии ионов  $He^+$ , температуры и времени отжига. Отжиг, в отличие от работы [1], проводился в вакууме. Энергия ионов  $^{54}Fe^+$  составляла 85 кэВ, дозы от  $6,0E13$  до  $1,0E16$ . Для ионов  $He^+$  энергии составляли 40 и 80 кэВ, дозы  $5,0 E15$  и  $1,0 E16$  см<sup>-2</sup>. Отжиг проводился при температурах 300, 500 и  $900^\circ C$ , времена отжига от 1 до 7 часов. Имплантация проводилась на имплантере Varian 200-1000, профили распределения атомов железа в кремнии измерялись методом вторично - ионной масс - спектрометрии (ВИМС) на приборе Cameca-ims-4f.

На рис.2 приведены ВИМС профили распределения атомов железа для трех образцов, имплантированных ионами железа с дозой  $6,0 E13$  с последующим облучением ионами гелия с энергией 40 кэВ и дозой  $1,0 E16$  см<sup>-2</sup> и при температурах : профиль 1 -  $300^\circ C$

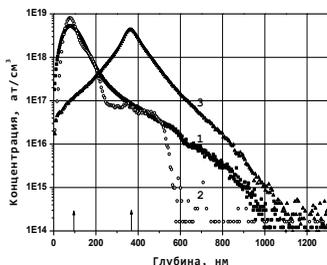


Рис.2. Трансформация профиля распределения атомов железа в зависимости от температуры отжига : 1-300°C, 2- 500°C, 3- 900°C.  
Fig.2 Transformation profile of iron atoms versus annealing temperature : 1 - 300°C, 2 - 500°C, 3 - 900°C.

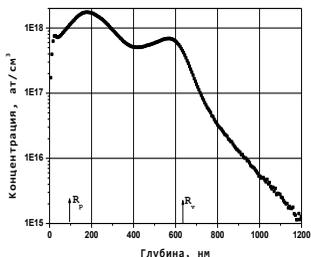


Рис.3. Профиль распределения атомов железа при облучении ионами He<sup>+</sup> с энергией 80 кэВ, доза 1.0 E16 см<sup>-2</sup> и отжиг при 900°C, 7 часов.  
Fig.3. The iron atoms profile after He<sup>+</sup> irradiation with an energy 80 keV and dose =1.0 E16 ( 900°C, 7 hours ).

(1 час), профиль 2 - 500°C (3 часа), профиль 3 - 900°C (7 часов). Отжиг при температуре 300°C (1 час) практически не изменяет исходный имплантационный профиль, отжиг при 500°C приводит к появлению ступеньки на профиле на глубине 375 нм, соответствующей максимуму профиля концентраций вакансий, созданных ионами гелия. Наконец, отжиг при 900°C 7 часов приводит к полному смещению исходного имплантационного профиля вглубь кремния с максимумом распределения, совпадающим с максимумом распределения вакансий. Полученный профиль кардинально отличается от профиля на рис.1, полученного при тех же параметрах имплантации ионов железа и гелия и одинаковых температурах и временах отжига, но проведенного на воздухе. Тот факт, что почти половина атомов железа остаются на глубине, соответствующей проективному пробегу  $R_p$ , качественно можно объяснить тем, что при отжиге на воздухе идет процесс окисления поверхности кремния, сопровождающийся интенсивной генерацией вакансий [2]. Таким образом, в приповерхностной области образуется второй сток для атомов железа, тормозящий диффузию вглубь кремния.

На рис.3 приведен профиль распределения атомов железа для случая облучения ионами гелия с энергией 80 кэВ с дозой 1,0 E16 и отжигом при 900 °C, 7 часов. В этом случае максимум распределения вакансий  $R_v$  располагается на глубине ~ 630 нм. Как видно из рис.3 весь первоначальный профиль атомов железа сдвигается вглубь кремния, на профиле проявляются два максимума : первый соответствует сдвигу исходного имплантационного максимума при  $R_p$ , а второй формируется вблизи максимума распределения вакансий на глубине ~ 600 нм. В результате получается

профиль атомов железа с почти равномерным распределением концентрации по глубине в слое от 0 до 600 нм. Очевидно, профиль можно еще больше сгладить, если увеличить время отжига.

Исследование профилей распределения для больших доз имплантации ионов железа ( $5,0 \text{ E15}$  и  $1,0 \text{ E16} \text{ см}^{-2}$ ) показало ту же тенденцию движения исходного профиля вглубь образца с появлением максимума вблизи максимума распределения радиационных дефектов созданных ионами гелия.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что подбирая параметры ионного пучка для создания радиационных дефектов в кремнии (тип иона, энергия, доза облучения), а также параметры температурного отжига (температура, время и атмосфера отжига) можно существенно изменять форму профиля распределения имплантированных атомов железа и смещать профили на глубины, намного превышающие исходный проективный пробег ионов железа.

1. С.Н. Шилобрева, В.И.Зиненко, Ю.А.Агафонов, В.В.Сарайкин, В.С.Бронский, Геохимия №7 (2014) 663.
2. Ф.Ф.Комаров, Ионная и фотонная обработка материалов, Минск, Изд-во БГУ, 1988.
3. D.N.Leong, M.A.Harry, K.J.Reeson, and K.P.Homewood, Appl. Phys. Letters 68 (1996) 1649.
4. Р.И.Баталов, Р.М.Баязитов, Е.И.Теруков, В.Х.Кудоярова, G.Weiser, H.Kuehne, Физика и техника полупр. 35 (2001) 1320.

## ПРЕЦИЗИОННОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИТАЛЛА ПУЧКАМИ ГАЗОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ

### HIGH SMOOTHING OF GLASS-CERAMIC SURFACE WITH GAS CLUSTER ION BEAM

А.Е. Иешкин<sup>1</sup>, В.С. Черныш<sup>1</sup>, Ю.А. Ермаков<sup>2</sup>, А.В. Молчанов<sup>3</sup>, А.Е. Серебряков<sup>4</sup>,  
М.В. Чиркин<sup>4</sup>  
A.E. Ieshkin<sup>1</sup>, V.S. Chsernysh<sup>1</sup>, Yu.A. Ermakov<sup>2</sup>, A.V. Molchanov<sup>3</sup>, A.E. Serebryakov<sup>4</sup>,  
M.V. Chirkin<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,  
e-mail: ieszkin@physics.msu.ru;*

<sup>2</sup> *НИИЯФ имени Д.В. Скобельцын, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Россия.*

<sup>3</sup> *Московский институт электромеханики и автоматики, 125319, Москва, Россия*

<sup>4</sup> *Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005, Рязань, Россия*

Glass-ceramic used in ring laser gyroscopes should meet high requirements to the surface smoothness level. In this work, mechanically polished glass-ceramic samples were irradiated with a 10 keV gas cluster ion beam. Surface topology before and after the irradiation was studied with AFM. A substantial decrease of the average roughness in the range of spatial frequencies 0.1 – 2.5  $\mu\text{m}^{-1}$  was found.

В последние десятилетия активно ведутся исследования закономерностей взаимодействия кластерных ионов с поверхностью твердого тела. Газовые кластеры состоят из нескольких сотен или тысяч атомов, связанных слабым Ван-дер-Вальсовским взаимодействием. Такой кластер, несущий заряд в несколько единиц элементарного заряда и ускоренный напряжением в несколько десятков киловольт, обладает уникальными свойствами для обработки поверхности материала. Пучки кластерных ионов уже нашли применение для имплантации вещества на сверхмалые глубины, для ассистирования при напылении тонких пленок, в качестве зонда в методике ВИМС. Кроме того, кластерные пучки используются для сглаживания рельефа поверхности различных материалов (металлов, полупроводников и диэлектриков простого и сложного состава) до среднего уровня шероховатости не более нескольких ангстрем [1-3]. Для получения высокого качества поверхности для каждого обрабатываемого материала необходим выбор оптимальных параметров облучения – размеров кластерных ионов, их энергии и дозы.

В данной работе проведено исследование влияния облучения газовыми кластерными ионами на топографию поверхности оптической стеклокерамики (ситалла

или зеродура). Оптическая стеклокерамика содержит нанодисперсную кристаллическую фазу внутри аморфной стеклянной матрицы при размерах кристаллитов и межзеренных расстояниях порядка десятков нанометров. Прочностные и износостойкие свойства у такого материала сочетаются с малым коэффициентом термического расширения ( $-3 \dots +2 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ) в температурном диапазоне  $-60 \dots +85$  °C [4], что позволяет применять стеклокерамику для изготовления моноблоков и зеркал прецизионных лазерных гироскопов, применяемых в системах автономной инерциальной навигации [5]. Высокую стабильность масштабного коэффициента гироскопа ( $10^{-6}$ ) в данном случае обеспечивает предотвращение переключений лазерной генерации на соседнюю продольную моду. Однако чтобы обеспечить соответствие случайной погрешности при измерениях угловой скорости требованиям, предъявляемым к инерциальным системам навигации первого класса точности, кольцевые резонаторы необходимо комплектовать зеркалами, рассеивающими не более  $10^{-5}$  от мощности генерируемого лазерного пучка. Столь высоким качеством обладают лишь поверхности, отполированные до остаточной шероховатости не более 0,3 нм в диапазоне пространственных частот  $0,1 - 2,5$  мкм $^{-1}$  [6].

С целью определения возможностей обработки кластерными ионами в качестве финишного этапа формирования слабо рассеивающей поверхности были выполнены эксперименты с плоской подложкой, и изготовленной из ситалла СО -115М и подвергнутой предварительному абразивному полированию. Облучение мишеней производилось на ускорителе газовых кластерных ионов МГУ [7]. Кластеры аргона, полученные при адиабатическом расширении газа через сверхзвуковое сопло, ионизировались и ускорялись напряжением 10 кэВ. Атомарные ионы и легкие кластеры (размерами до 70 атомов) удалялись из пучка частиц с помощью постоянного магнита. После этого средний размер кластерных ионов составлял 1000 атомов на элементарный заряд. Давление в рабочей камере в процессе облучения равнялось  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр.

Изображения рельефа полированной поверхности зарегистрированы с помощью атомно-силового микроскопа. Для последующего анализа использованы сканы семи участков с размером  $30 \times 30$  мкм, содержащие  $512 \times 512$  точек, в которых осуществлены отсчеты высот рельефа. Относительное расположение сканов отражено на рис. 1.

Анализ трехмерных изображений рельефа, представляющих собой матрицы отсчетов высоты, осуществлен в соответствии с методикой, описанной в работах [5,8]. В результате выделены изображения уединенных дефектов, линейно

структурированных особенностей (следов механохимического воздействия) и остаточного хаотического рельефа. На рис. 1 представлено распределение по исследованным участкам поверхности среднеквадратичной шероховатости для остаточного хаотического рельефа и линейно структурированных особенностей.

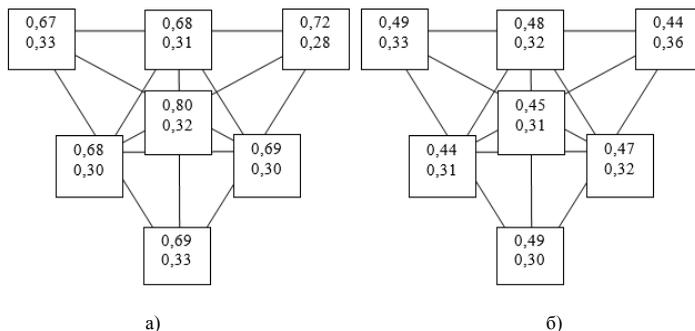


Рис. 1 – Распределение среднеквадратической шероховатости характерных особенностей рельефа поверхности оптической стеклокерамики СО-115М для хаотического рельефа (а) и линейно структурированных дефектов (б). Числитель – до полирования кластерными ионами, знаменатель – после полирования

Рис. 2 отражает изменения зависимости от модуля пространственной частоты спектральной плотности флуктуаций высоты остаточного хаотического рельефа, вызванные полированием кластерными ионами. На рис. 3 в качестве примера приведены изображения линейно структурированных особенностей участков поверхности, выделенные из результатов АСМ сканирования в исходном состоянии и после обработки кластерными ионами.

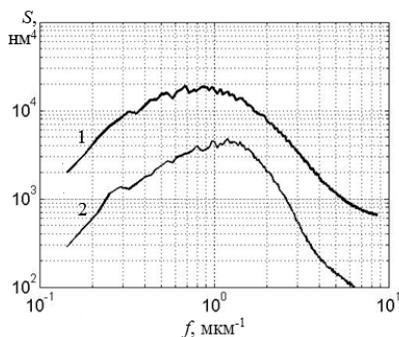


Рис. 2 – Спектральная плотность флуктуаций высоты хаотического рельефа на поверхности оптической стеклокерамики: исходное состояние (кривая 1), после обработки кластерными ионами (кривая 2)

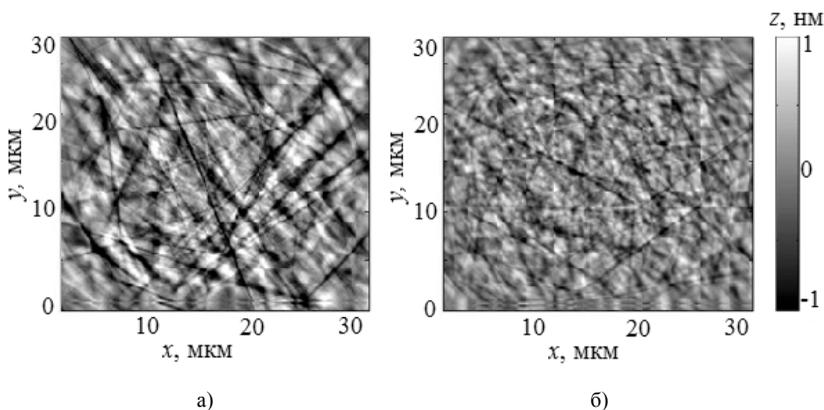


Рис. 3 – Изображения линейно структурированных дефектов на поверхности оптической стеклокерамики СО-115М до (а) и после (б) полирования кластерными ионами

Таким образом, продемонстрировано, что газовые кластерные ионы являются эффективным инструментом для финишной полировки поверхности стеклокерамики. Отмечено существенное снижение как хаотического рельефа, так и линейно-структурированных дефектов, причем в диапазоне пространственных частот  $0,1 - 2,5 \text{ мкм}^{-1}$  спектральная плотность флуктуаций высоты хаотического рельефа уменьшилась в 3 – 7 раз.

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

1. I. Yamada. Appl. Surf. Sci. 310 (2014) 77.
2. V.N. Popok. Mater. Sci. Eng. R. 72 (2011) 137.
3. Андреев А.А., Ермаков Ю.А., Патракеев А.С., Черныш В.С. Нанотехнологии: разработка, применение. 1 (2009) 23.
4. Бужинский И.М., Жуковец Ж.Г. Метрология. 9 (1986) 38.
5. Кузнецов А.Г., Молчанов А.В., Чиркин М.В., Измайлов Е.А. Квантовая электроника. 45 (2015) 78.
6. Азарова В.В., Дмитриев В.Г., Лохов Ю.Н., Малицкий К.Н. Квантовая электроника. 30 (2000) 360.
7. Andreev A.A., Chernysh V.S., Ermakov Yu.A., Ieshkin A.E. Vacuum. 91 (2013) 47.
8. Chirkin M.V., Molchanov A. V., Serebryakov A.E. Proceedings of 5-th International Conference on Optical Measurement Techniques of Structures & Systems, Shaker Publishing, Antwerp, Belgium (2013) 93.

**НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ БОРА  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ОБЛАСТИ ПРОНИКНОВЕНИЯ  
ИНДЕНТОРА ДО 1100 НМ  
NANOINDENTATION OF BORON-ION IMPLANTED  
POLYMETHYLMETHACRYLATE UP TO 1100 NM INDENTATION DEPTH**

Т.С. Кавецкий<sup>1,2</sup>, Ю.Ю. Кухаж<sup>1</sup>, Я. Борц<sup>3</sup>, А.Л. Степанов<sup>4,5,6</sup>  
T.S. Kavetskiy<sup>1,2</sup>, Y.Y. Kukhazh<sup>1</sup>, J. Borc<sup>3</sup>, A.L. Stepanov<sup>4,5,6</sup>

<sup>1</sup>*Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 24 I.Franko Str.,  
82100 Drohobych, Ukraine, e-mail: juljakhi@mail.ru;*

<sup>2</sup>*The John Paul II Catholic University of Lublin, 14 Al. Raclawickie, 20-950 Lublin, Poland*

<sup>3</sup>*Lublin University of Technology, 38 Nadbystrzycka Str., 20-618 Lublin, Poland*

<sup>4</sup>*Kazan Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirskiy Trakt.,  
420029 Kazan, Russian Federation*

<sup>5</sup>*Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx Str.,  
420015 Kazan, Russian Federation*

<sup>6</sup>*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russian Federation*

Depth-sensing indentation, called also as nanoindentation, means an instrument which possesses the ability to measure the indenter penetration depth under an applied force throughout the testing cycle [1]. This method gives information about the contact parameters and mechanical properties, which are calculated from the indenter load and the depth measured continuously during loading and unloading. The advantages are very low loads and only minor depths with no special demands on the test specimens. It is capable of measuring both the plastic and elastic deformation of the material under test. The method was originally developed for testing the hardness and elastic modulus from indentation load-displacement data in elastic-plastic materials including fused silica, soda-lime glasses, and single crystals of aluminum, tungsten, quartz, and sapphire [2] and further reviewed with advances in understanding of the mechanics of elastic-plastic indentation [3].

By using a nanoindentation technique we paid attention to polymers. Polymethylmethacrylate (PMMA) was selected for the study as one of the most widely used commercial polymers. Indeed, nanoindentation tests of PMMA have already been carried out [4-7]. However, ion-implanted PMMA samples, which are of interest from a practical point of view [8,9], have not been studied yet by depth-sensing indentation as far as we know. We have focused our efforts on the B<sup>+</sup>-implanted polymethylmethacrylate (B:PMMA) due to at least two reasons. Namely, on the one hand, the B<sup>+</sup>-ion implantation of polymer PMMA was not studied so far [10,11]. On the other hand, PMMA, as very useful material for construction of many optical components such as waveguides, lenses, prisms, etc., was also a subject for implantation with Ag<sup>+</sup>-ions to fabricate composite structures with silver nanoparticles for

plasmonic applications [12]. Additionally, it has been suggested that B:PMMA should be important not only from fundamental science of irradiation of polymer but also from the practical viewpoint as in  $C^+$ ,  $N^+$  and  $Ar^+$ -ion implantation into PMMA [8,9]. In particular, it has been shown that  $C^+$ -ion implantation into PMMA may be potentially of interest for fabrication of organic luminescent devices, backlight components in liquid crystal display systems, diffractive elements and microcomponents for integrated optical circuits [8].  $N^+$  and  $Ar^+$ -ion implantation into PMMA demonstrates a drastic change in its optical parameters (the values of optical energy gap decreases while those for refractive index increases with the increasing dose of implanted ion) that may find an extensive application in fabrication of various opto-electronic devices including organic light emitting diodes, solar cells, waveguides, etc. [9].

Recently, we have reported [13] a first time the results of investigation of the influence of low dose ( $6.25 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>)  $B^+$ -ion-irradiation on the mechanical properties (hardness and elastic modulus) of PMMA probed by nanoindentation with an ultra nano hardness tester (UNHT) in the range of 300-1100 nm indentation depth. It has been established that the dependences of hardness and elastic modulus on the maximum indentation depth show the main difference between the pristine and ion-implanted samples in the range up to about 400 nm, in good agreement with the maximum penetration depth of  $B^+$ -ions into PMMA matrix obtained by slow positrons and SRIM simulation [10]. The goal of the present work is to study dose dependence of the mechanical properties (hardness and elastic modulus) of B:PMMA by nanoindentation with the UNHT up to 1100 nm indentation depth.

The  $B^+$ -ion implantation with the energy of 40 keV, doses from  $6.25 \times 10^{14}$  to  $3.75 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> and current density  $< 2 \mu A/cm^2$  into the optically transparent PMMA plates was performed under a pressure of  $10^{-5}$  Torr at room temperature by an “ILU-3” ion accelerator at the Kazan Physical-Technical Institute (Russia). The nanoindentation test of the investigated B:PMMA samples with the UNHT was performed with a diamond Berkovich indenter at the Lublin University of Technology (Poland). The main parameters in the UNHT experiment were used [1]: 20 progressive cycles, an acquisition rate of 10 Hz, linear loading, unload to 20 nm, contact force 0.05 mN, maximum depth 1040 nm, loading rate 20 mN/min, unloading rate 20 mN/min, delay 120 s, delay between the cycles 10 s. Each measurement was repeated 3 times, and, finally, about 60 indentations were made to average values of the indentation hardness and the indentation elastic modulus.

Figure 1 shows the typical load-depth and load/depth-time curves obtained for pristine PMMA and as-implanted B:PMMA with ion dose of  $6.25 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> in the progressive

multicycle mode for 20 cycles [13]. For each cycle the hardness and elastic modulus (with a Poisson ratio of the specimen of  $\nu = 0.3$ ) values were calculated by the method of Oliver and Pharr with the software of CSM Instruments for the UNHT [1].

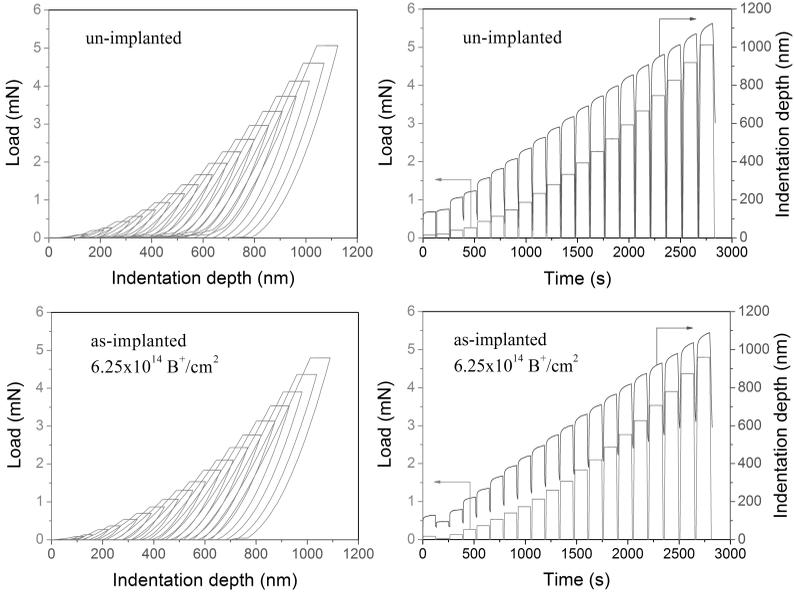


Fig. 1. Typical load-depth and load/depth-time curves for un-implanted PMMA and as-implanted B:PMMA ( $6.25 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) obtained with the UNHT in progressive multicycle mode [13].

The averaged values of indentation hardness versus maximum indentation depth for the un-implanted PMMA and B:PMMA samples with ion doses of  $6.25 \times 10^{14}$ ,  $1.25 \times 10^{16}$ ,  $2.5 \times 10^{16}$ , and  $3.75 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> are plotted in Fig. 2. The similar dependences are observed for elastic modulus versus maximum indentation depth. It is seen that the hardness dependence on the maximum indentation depth illustrates the difference between the pristine PMMA and B:PMMA samples in the entire range studied up to 1100 nm with the largest changes in the vicinity of 300-400 nm, in consistency with the maximum penetration depth of B<sup>+</sup>-ions into PMMA matrix obtained earlier by slow positrons and SRIM simulation [10]. The observed improving of surface-sensitive mechanical properties of B:PMMA by ion beam processing is obviously detected to be more significant as ion dose increases, that may be suitable for hard-materials applications like to conclusions made by Lee *et al.* [14].

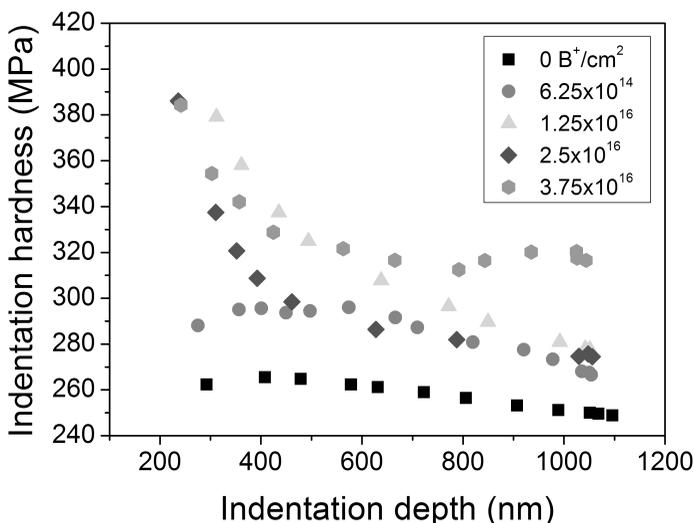


Fig. 2. Indentation hardness versus maximum indentation depth for un-implanted PMMA and implanted B:PMMA ( $6.25 \times 10^{14}$ ,  $1.25 \times 10^{16}$ ,  $2.5 \times 10^{16}$ , and  $3.75 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>).

The authors are indebted to E. Harea (Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova) for useful discussions. T.S. Kavetskyy acknowledges the SFFR (No. F52.2/003) and the MES of Ukraine (Nos. 0114U002616 and 0114U002617) for financial support. A.L. Stepanov was supported by the RSF (No. 14-13-00758) in Russia.

1. Introduction on Instrumented Indentation, <http://www.csm-instruments.com>.
2. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
3. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3.
4. A.J. Bushby, V.L. Ferguson, A. Boyde, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 249.
5. J. Menčík, G. Rauchs, J. Bardou, A. Riche, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 2660.
6. J. Menčík, L. Beneš, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008) 3288.
7. J. Menčík, L.H. He, J. Němeček, *Polymer Testing* 30 (2011) 101.
8. J. Wang, F. Zhu, B. Zhang, H. Liu, G. Jia, C. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 653.
9. R. Gupta, V. Kumar, P.K. Goyal, S. Kumar, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 334.
10. T. Kavetskyy, V. Tsmots, A. Kinomura, Y. Kobayashi, R. Suzuki, H.F.M. Mohamed, O. Šauša, V. Nuzhdin, V. Valeev, A.L. Stepanov, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 4194.
11. T.S. Kavetskyy, V.M. Tsmots, S.Ya. Voloshanska, O. Šauša, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, Y.N. Osin, A.L. Stepanov, *Low Temp. Phys.* 40 (2014) 747.
12. A.L. Stepanov, *Tech. Phys.* 49 (2004) 143.
13. T.S. Kavetskyy, J. Borc, Y.Y. Kukhazh, A.L. Stepanov, NATO Science for Peace and Security Series - A: Chemistry and Biology, Chapter 7 "Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security" (P. Petkov, D. Tsiulyanu, C. Popov, W. Kulisch, eds.), Berlin: Springer, 2015, P. 65-71.
14. E.H. Lee, G.R. Rao, M.B. Lewis, L.K. Munsur, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 74 (1993) 326.

## СТРУКТУРНЫЕ НАРУШЕНИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ $PF_n^+$ : ЧАСТЬ II

### CRYSTAL LATTICE DAMAGE FORMATION IN SILICON DURING $PF_n^+$ ION IMPLANTATION: PART II

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

*Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия,  
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia.  
e-mail: andrei.titov@rphf.spbstu.ru*

Damage distributions in Si bombarded by atomic ( $P^+$ ) and molecular ( $PF_4^+$ ) ions in a wide energy range (0.6-3.2 keV/amu) have been experimentally studied. An enhancement of near-surface primary defect generation due to increasing of the density of the individual collision cascades for the molecular ion bombardment is quantitatively estimated.

Настоящая работа посвящена продолжению исследований, предыдущие результаты которых были опубликованы ранее в [1,2].

Известно, что при имплантации в полупроводники молекулярных ионов наблюдается эффект, называемый молекулярным (МЭ), когда созданная таким ионом поверхностная или объемная концентрация устойчивых нарушений оказывается большей, чем в случае соответствующего облучения атомарными компонентами подобного молекулярного иона. В частности, такой МЭ имеет место на начальных участках траекторий фрагментов молекулы  $PF_5$  при облучении ими Si при комнатной температуре [1-3].

В работе исследовалось накопление радиационных нарушений при внедрении в (001) Si молекулярных ( $PF_4^+$ ) и атомарных ( $P^+$ ) ионов в достаточно широком диапазоне энергий (0.6 – 3.2 кэВ/аеи). Имплантация проводилась под углом  $7^\circ$  от нормали к поверхности для подавления каналирования. Степень нарушения кристаллической структуры определялась с помощью метода резерфордского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (RBS/C) пучком ионов  $He^{++}$  с энергией 0.7 МэВ, рассеивающимся в детектор, который находился под углом  $103^\circ$  по отношению к направлению падения анализирующего пучка для увеличения разрешения системы по глубине. Профили распределения относительной концентрации дефектов по глубине, нормированной на концентрацию атомов в мишени, рассчитывались из оригинальных RBS/C спектров по одному из общепринятых алгоритмов [4].

На рис. 1 представлены распределения структурных нарушений по глубине при облучении Si ионами PF<sub>4</sub> разных энергий с дозой, равной 0.2 DPA. Видно, что эти распределения имеют практически один максимум, примыкающий к поверхности, в отличие от бимодального распределения, характерного для внедрения достаточно легких атомарных ионов. В этих случаях, наряду с объемным пиком дефектов наблюдается и П ПСН – поверхностный пик структурных нарушений (см. напр., распределения нарушений по глубине при имплантации в Si ионов фосфора на рис. 2).

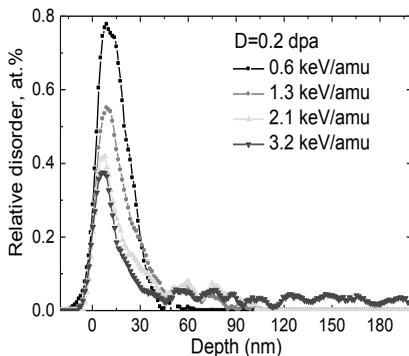


Рис. 1. Распределения структурных нарушений по глубине при имплантации в Si ионов PF<sub>4</sub> с дозой, равной 0.2 DPA и энергиями 1.3 – 3.2 кэВ/а.е.м.

Преимущественное накопление устойчивых нарушений на границах двух фаз (Si-естественный SiO<sub>2</sub>, Si-вакуум, и т. д.) наблюдалось многими авторами в тех случаях, когда ионы, наряду с созданием сложных дефектов, генерируют и подвижные простейшие точечные дефекты. Чем больше доля подобных подвижных дефектов, тем эффективнее происходит рост ППСН. В ряде работ показано, что этот пик соответствует поверхностному аморфному слою (ПАС), который формируется в результате диффузии подвижных точечных дефектов к поверхности.

Ранее было также показано, что и скорость формирования, и величина ППСН не зависят от плотности потока ионов [5, 6]. Это подтверждается и настоящими исследованиями. На рис. 2 представлены распределения дефектов по глубине при имплантации ионов P с энергией 1.3 кэВ/а.е.м. и дозой 0.29 DPA в Si. Для разных кривых плотность потока ионов отличается на два порядка величины. Хотя внешне величина повреждения кремния у поверхности и заметно возрастает при увеличении плотности потока до  $5.5 \times 10^{-3}$  DPA/s ( $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), однако это связано с изменением величины фона от объемного максимума структурных нарушений. Хорошо видно, что после вычитания этого фона (см. врезку на рис.2) рост  $F$  не приводит к изменениям высоты/площади ППСН.

Это, в свою очередь, означает, что процессы образования устойчивых нарушений при их формировании после завершения термализации каскада смещений [7] являются линейными и не ответственны за возникновение МЭ.

Если же молекулярный эффект для ППСН наблюдается, то это является прямым свидетельством нелинейности процессов, которые происходят непосредственно при формировании каскада.

Базируясь на ранее полученных данных, мы полагали, что во всех исследованных случаях ППСН наблюдался в результате возникновения на поверхности Si аморфного слоя. Толщина этих слоев оценивалась нами из спектров RBS/C с помощью несколько модифицированной методики, суть которой изложена в [8].

Результаты такой оценки показаны на рис. 3 для двух энергий бомбардирующих ионов P и  $PF_4^+$ , выраженной в кэВ/а.е.м. Напомним, что при каждом значении задаваемой таким образом энергии профили генерации первичных смещений подобны друг другу [3]. Мало того, при корректных условиях облучения [3], которые нами использовались, и, в частности, при одинаковых плотностях потока ионов, выраженных в DPA/s, темп генерации дефектов одинаков для всех ионов. Однако в се это справедливо, пока каскады смещений линейны, т.е. когда их развитие можно рассматривать в рамках стандартной модели парных столкновений, например, программы TRIM [9]. Если начинаются

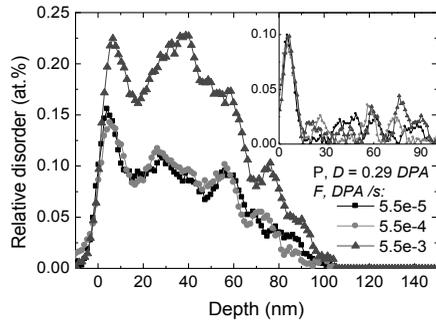


Рис. 2. Распределения дефектов по глубине при имплантации ионов P с энергией 1.3 кэВ/а.е.м. дозой 0.29 DPA в Si. Скорость введения смещений в DPA/s в приближении бинарных столкновений варьируется от  $F = 5.5 \times 10^{-5}$  ( $0.003 \mu A/cm^2$ ) до  $F = 5.5 \times 10^{-3}$  ( $0.3 \mu A/cm^2$ ). На вставке приведены те же профили с вычтенным фоном от объемного максимума дефектов.

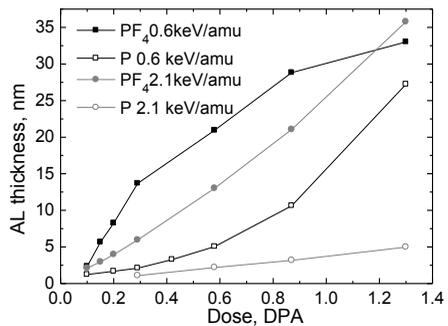


Рис. 3. Зависимости толщин поверхностных аморфных слоев от нормированной дозы при облучении кремния ионами P и  $PF_4$  с энергиями 0.6 и 2.1 кэВ/а.е.м.

отступления от линейности, то должен появиться МЭ. Из рис. 3 видно, что именно такая ситуация и имеет место в рассматриваемом случае. Более наглядным является рис. 4, который показывает отношение наклонов з ависимостей толщин ПАС для молекулярных и атомарных ионов от дозы, при их толщинах до  $\sim 7$  нм. В соответствии со сказанным выше, это отношение показывает, во сколько раз у поверхности происходит усиление генерации первичных дефектов в каскадах смещений, создаваемых ионами  $\text{PF}_4^+$ , по сравнению с каскадами от ионов  $\text{P}^+$ .

В докладе будут также обсуждены механизмы повышения эффективности введения устойчивых нарушений у поверхности, связанные с нелинейностью процессов непосредственно в каскадах смещений, при переходе от атомарных к молекулярным ионам [10-12].

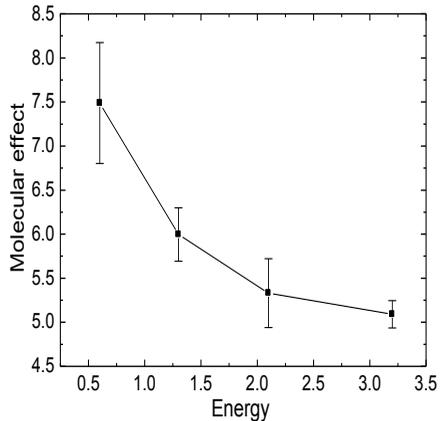


Рис. 4. Зависимость усиления генерации первичных дефектов у поверхности от энергии при облучении кремния ионами P и  $\text{PF}_4$  в диапазоне энергий 1.3 – 3.2 кэВ/аеи

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-08-01256.

1. К.В.Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Титов, Proceedings of XXI Int. Conf. on Ion-Surface Interactions, ISI-2013, Yaroslavl, Russia, 22-26 August 2013, Vol.2, p. 146.
2. К.В.Карабешкин, П.А. Карасев, А.И. Титов, Физ. и Техн. Полупроводников, 47, (2013) 206.
3. А.Ю. Азаров, А.И. Титов, Физ. и Техн. Полупроводников, 41, (2007) 7.
4. K. Schmid, Rad. Eff., 17, (1973) 201.
5. A.I. Titov, G. Carter, Nucl. Instr. and Meth. B, 119, (1996) 491.
6. A.I. Titov, V.S. Belyakov, A.Yu. Azarov, Nucl. Instr. and Meth. B, 212, (2003) 169.
7. A.I. Titov, A.Yu. Azarov, L.M. Nikulina, S.O. Kucheyev, Phys. Rev. B **73**, (2006) 064111.
8. А.Ю. Азаров, Физ. и Техн. Полупроводников, 38, (2004) 1445.
9. J. F. Ziegler, SRIM-2013 software package, available online at <http://www.srim.org>
10. J.A. Davies, in: J.S. Williams, J.M. Poate (Eds.), *Ion Implantation and Beam Processing* (Academic Press, Sydney, 1984).
11. A.I. Titov, V.S. Belyakov, S.O. Kucheyev, Nucl Instr and Meth. B, 194, (2002) 323.
12. M. W. Ullah, A. Kuronen, K. Nordlund *et al*, J. Appl. Phys. 114 (2013) 183511.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ  
МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ  
MODIFICATION OF POLYCRYSTALLINE METAL OXIDES BY HIGH POWER  
ION BEAM**

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова  
V.S. Kovivchak, T.V. Panova

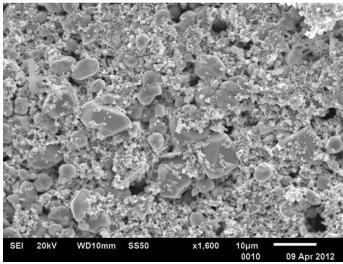
*Кафедра прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет  
им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, д. 55а, г. Омск, Россия, 644077, kvs@univer.omsk.su*

The modification of polycrystalline metal oxides ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ) under the action of a high power ion beam (HPIB) with current densities of 50–150  $\text{A}/\text{cm}^2$  is investigated. It is established that submicron sized particles of tetragonal  $\text{SnO}$  whose average size is 210 nm are created on the  $\text{SnO}_2$  surface irradiated by an ion beam with a current density of 150  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Possible mechanisms of the observed conversions are discussed.

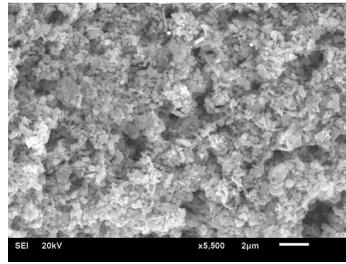
Интерес к изменениям, происходящим под действием мощного ионного пучка (МИП), в поверхностных слоях оксидов металлов вызван перспективами применения таких пучков для модификации как массивных материалов, так и тонкопленочных покрытий на основе оксидов металлов, используемых в машиностроении (защитные покрытия), электронике (газовые сенсоры), медицине (имплантанты).

В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические полупроводниковые оксиды -  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{MoO}_3$ . Образцы изготавливались прессованием исходных порошков указанных оксидов марки ЧДА с последующим спеканием на воздухе при температуре 900° С (для  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ ) и 570 °С (для  $\text{MoO}_3$ ) в течении 2-4 часа. Облучение проводилось на ускорителе «Темп» ионным пучком (70%  $\text{C}^{+n}$  и 30%  $\text{H}^+$ ) с  $E \approx 250$  кэВ,  $\tau = 60$  нс, в диапазоне плотностей тока 30-150  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности проводили с учетом особенностей такого анализа для порошковых и пористых материалов [1]. Структурно-фазовый состав облученных оксидов исследовали на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3М» в монохроматизированном  $\text{Cu}_K\alpha$  излучении. Исходные поверхности необлученных образцов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{MoO}_3$  показаны соответственно на рис. 1 (а,б,в). ЭДА исходных образцов показал, что среднее отношение (в атомных %) металла к кислороду составляет: для  $\text{SnO}_2$   $R_{\text{Sn:O}} = 0.529$ , для  $\text{ZnO}$   $R_{\text{Zn:O}} = 1.16$  и для  $\text{MoO}_3$   $R_{\text{Mo:O}} = 0.219$ .

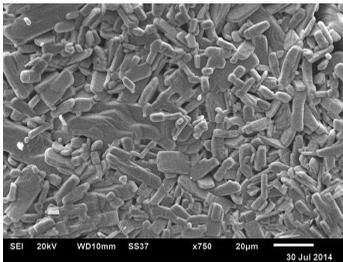
Установлено, что однократное воздействие МИП с плотностью тока  $> 30$   $\text{A}/\text{cm}^2$  на



а)



б)



в)

Рис. 1 Исходная поверхность SnO<sub>2</sub> (а), ZnO (б) и MoO<sub>3</sub> (в)

исследуемые оксиды приводит к изменению цвета поверхности образцов в области облучения. Исходно белая поверхность образцов SnO<sub>2</sub> и ZnO становится желто-коричневой для SnO<sub>2</sub> и

серой для ZnO. Для MoO<sub>3</sub> при облучении цвет меняется с желто-зеленого до темно-зеленого. Для всех оксидов наблюдается оплавление частиц разных размеров на поверхности образцов и появление поверхностных трещин, вызванных термическими напряжениями вследствие неоднородного нагрева оксида ионным пучком. По данным ЭДА при этом происходит обеднение поверхностного слоя кислородом. Многократное облучение приводит к усилению интенсивности окраски облученной области. Для SnO<sub>2</sub> при  $j=150 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$  на поверхности оплавленных частиц SnO<sub>2</sub> микронных размеров, ранее имевших кристаллографическую огранку, формируются массивы субмикронных вторичных частиц, так же имеющие признаки кристаллографической огранки (рис. 2). Средний размер этих частиц составляет 210 нм. Полученное для них значение  $R_{\text{Sn:O}}=0.935$  свидетельствует о том, что они состоят из SnO. Рентгеноструктурный анализ (РСА) исходных образцов SnO<sub>2</sub> показал, что они соответствуют тетрагональному SnO<sub>2</sub>. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) составил  $1250 \pm 20 \text{ \AA}$ . Воздействие МИП с  $j=150 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$  приводит к увеличению размера ОКР в SnO<sub>2</sub> до  $1484 \pm 27 \text{ \AA}$ . При этом режиме облучения на дифрактограмме наблюдается пик 101, соответствующий тетрагональному SnO. Размер ОКР в

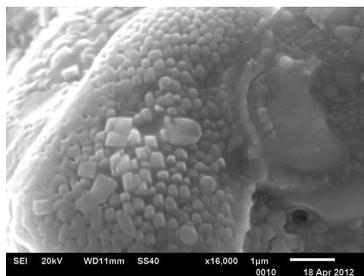


Рис. 2 Поверхность  $\text{SnO}_2$  после облучения МИП с  $j=150 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$ .

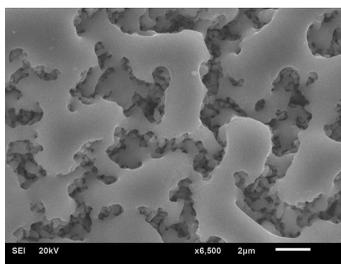


Рис. 3 Поверхность  $\text{ZnO}$  после облучения МИП с  $j=100 \text{ A/cm}^2$  и  $n=5$ .

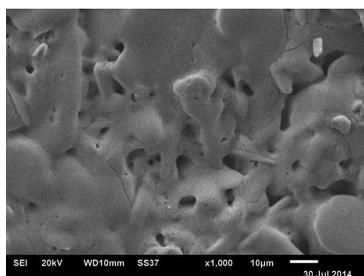


Рис. 4 Поверхность  $\text{MoO}_3$  после облучения МИП с  $j=100 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$ .

направлении  $[101]$  для  $\text{SnO}$  составляет  $112 \pm 8 \text{ \AA}$ .

При воздействии МИП с  $j=100 \text{ A/cm}^2$  и  $n=5$  на образцы  $\text{ZnO}$  наблюдается сплавление локальных участков поверхностного слоя и изменение его состава (рис. 3). Среднее значение ширины сплавленных участков составляет  $\sim 2 \text{ мкм}$ . Среднее значение по поверхности  $R_{\text{Zn:O}} = 2.16$ , что свидетельствует об образовании на части поверхности тонкого слоя  $\text{Zn}$ . При этом локально (в углублениях)  $R_{\text{Zn:O}} = 4.27$ . Сплавленные участки поверхности, в отличие от  $\text{SnO}_2$ , имеют малую шероховатость. При плотности тока  $150 \text{ A/cm}^2$  и  $n=5$  наблюдается еще большее сплавление поверхностного слоя и уменьшение количества углублений. Среднее значение ширины сплавленных участков достигает  $\sim 18 \text{ мкм}$ . Среднее значение  $R_{\text{Zn:O}} = 3.52$ . При этом на поверхности образцов  $\text{ZnO}$  не обнаружено формирование каких-либо частиц, аналогичных наблюдаемым на  $\text{SnO}_2$ . По данным РСА исходные образцы оксида цинка состоят из гексагонального  $\text{ZnO}$ . Воздействие МИП в исследованном диапазоне плотности тока не меняет структурно-фазовый состав облученного  $\text{ZnO}$  и приводит к уменьшению размера кристаллитов  $\text{ZnO}$ , появлению в приповерхностном слое остаточных сжимающих напряжений.

При воздействии на образцы  $\text{MoO}_3$  МИП с  $j=100 \text{ A/cm}^2$  и  $n=1$  так же наблюдается сплавление локальных участков поверхностного слоя и изменение его

состава (рис. 4). Среднее значение  $R_{\text{Mo}_2\text{O}_3} = 0.405$ , что свидетельствует об обеднении поверхностного слоя кислородом. Рост плотности тока и/или числа импульсов облучения приводит к дальнейшему сплавлению поверхностного слоя. Как и для ZnO на поверхности MoO<sub>3</sub> не обнаружено каких-либо новых структурных образований.

При стационарном термическом испарении SnO<sub>2</sub> (975- 1250° С) пар состоит из SnO и O<sub>2</sub> [2]. При термическом (в т. ч. импульсном) нагреве поток пара состоит, главным образом, из паров SnO. Высокое давление насыщенного пара SnO и большая площадь поверхности частиц SnO<sub>2</sub> нагреваемых при воздействии МИП обеспечивают интенсивный поток пара SnO. Наличие на облученных образцах SnO<sub>2</sub> субмикронных частиц тетрагональной фазы SnO может быть объяснено их ростом по механизму «пар-кристалл» вследствие обратного осаждения паров SnO. Отсутствие роста частиц на поверхности ZnO, по-видимому, связано с его более высокой температурой плавления (1975° С) по сравнению с SnO<sub>2</sub> (1630° С) и меньшим давлением насыщенного пара. Несмотря на то, что MoO<sub>3</sub> имеет самую низкую температуру плавления (795° С) и самое высокое давление насыщенного пара (100 мм. рт. ст. при 1068° С) среди исследованных оксидов, при облучении на его поверхности не наблюдается роста каких-либо частиц. Это, вероятно, связано с достаточно длительным существованием расплава поверхностного слоя и отсутствием на поверхности центров зародышеобразования.

Таким образом, обнаружено, что воздействие мощного ионного пучка с плотностью тока 150 А/см<sup>2</sup> на SnO<sub>2</sub> приводит к образованию в поверхностном слое хорошо идентифицируемой тетрагональной фазы SnO. При однократном облучении размер ОКР SnO составляет 112±8 Å. Субмикронные частицы этой фазы образуются на поверхности SnO<sub>2</sub> в виде плотных массивов со средним размером 210 нм и имеют выраженную кристаллографическую огранку. Рост этих частиц происходит по механизму «пар-кристалл» вследствие обратного осаждения паров SnO. При воздействии МИП на ZnO и MoO<sub>3</sub> не обнаружено роста на облученной поверхности каких-либо частиц.

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2139).

1. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin et al. // Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York etc.: Kluwer acad./Plenum publ. 2003. 689 p.
2. Технология тонких пленок / Под редакцией Л. Майссела, Р. Гленга. Т.1. М.: 1977. 664 с.

**ВОЛНЫ ПЕРЕБРОСА И ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ В ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  
WAVES CHANGEOVER AND ION INDUCED PHASE TRANSITIONS IN THE  
DOUBLE METAL SYSTEM**

С.А. Кривелевич<sup>1</sup>, В.И. Бачурин<sup>2</sup>  
S.A. Krivelevich, V.I. Bachurin

<sup>1</sup>*ЯФ ФТИАН РАН, ул. Университетская 21, г. Ярославль, Россия, [s.krivelevich@mail.ru](mailto:s.krivelevich@mail.ru)*

<sup>2</sup>*ЯФ МИИТ, Суздальское шоссе, 13, Ярославль, Россия*

In theory, the processes of formation of intermetallic phases in binary systems under ion bombardment are considered. It is shown that the phase formation process can be described as wave changeover propagation.

В [1] было показано, что облучение поверхности двойных металлических систем ионами инертных газов, позволяет создавать пленки самого различного состава, в том числе и пленки интерметаллических соединений. Состав образующегося слоя и его толщина при облучении практически не зависят от плотности ионного тока, а определяются температурой подложки и дозой ионной бомбардировки. Толщины образующихся слоев могут в несколько раз превышать величину среднего проективного пробега ионов. Толщины пленок в исходных образцах также могут в несколько раз превышать величину проективного пробега ионов. К количеству прореагировавших в единицу времени компонентов при образовании интерметаллического соединения оказывается прямо пропорциональным плотности ионного тока.

В настоящей работе проведен теоретический анализ процессов фазообразования в условиях ионной бомбардировки. В [2] было установлено, что для описания процесса фазообразования в бинарной системе за пределами области пробега первичных ионов необходимо решить уравнение вида

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_{\varphi} \Delta \varphi + D_T \Delta T - \gamma \frac{dG}{d\varphi} \quad (1)$$

Здесь  $\varphi$  – параметр порядка,  $G$  – функция плотности свободной энергии,  $T$  – абсолютная температура приведенные коэффициенты  $D_{\varphi}$ ,  $D_T$  коэффициенты диффузии и термодиффузии. Параметр  $\varphi$  представляет собой линейную комбинацию всех компонентов, участвующих в реакции образования интерметаллида.

Для дальнейшего обсуждения необходимо уточнить вид функции локальной плотности свободной энергии  $G(\varphi)$ . Вообще говоря, расчет этой функции представляет

собой самостоятельную и достаточно сложную задачу и должен производиться индивидуально для каждой конкретной системы. Решение такой задачи выходит за рамки данной статьи, однако, записать достаточно общее выражение для рассматриваемой функции, основываясь на следующих предположениях:

- функция имеет, по крайней мере, один глобальный минимум, а, в общем случае, число экстремумов функции больше одного;
- функция является непрерывной и может быть разложена в ряд Тейлора в окрестности одного из экстремумов;
- вид рассматриваемой функции определяется в первую очередь требованиями симметрии и она может быть как знакопеременной так и четной функцией параметра порядка.

В теории фазовых переходов первого и второго рода, в частности в [3,4], широко используются следующие выражения, удовлетворяющие сформулированным выше условиям.

$$G(\varphi) = \frac{a_1}{2} \varphi^2 + \frac{a_3}{4} \varphi^4 \quad (2)$$

$$G(\varphi) = \frac{a_1}{2} \varphi^2 - \frac{2a_2}{3} \varphi^3 + \frac{a_3}{4} \varphi^4 \quad (3)$$

$$G(\varphi) = \frac{a_1}{2} \varphi^2 - \frac{a_2}{2} \varphi^4 + \frac{a_3}{6} \varphi^6 \quad (4)$$

Легко убедиться, что представленные функции локальной плотности свободной энергии (2-3) описываются одним выражением вида

$$G(\varphi) = \frac{a_1}{2} \varphi^2 - \frac{2a_2}{m+2} \varphi^{m+2} + \frac{a_3}{2m+2} \varphi^{2m+2} \quad (5)$$

Здесь  $m$  - произвольное число.

Можно показать, что слагаемое, связанное с термодиффузией в правой части уравнения (1) можно рассматривать как квадратичную функцию параметра порядка  $\varphi$ . Тогда, изменяя масштаб времени и подставляя (5) в (1), приходим к достаточно общему уравнению

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \Delta \varphi - a_1 \dot{\varphi} + 2a_2 \varphi^{m+1} - a_3 \varphi^{2m+1} \quad (6)$$

Уравнение (6) описывает большую совокупность физических систем, имеющих больше одного стационарного состояния, в том числе и двойные металлические системы.

На практике, как правило, облучению равномерно подвергается одна из поверхностей образца, толщина которого обычно много меньше, чем линейные размеры облучаемой поверхности. В этом случае достаточно ограничиться одномерным приближением. Выбирая систему координат, в которой ось  $x$  направлена в глубину образца, и вводя новую “волновую” переменную  $y=x-vt$ , из (6) получим

$$-v \frac{d\varphi}{dy} = \frac{d^2\varphi}{dy^2} - a_3\varphi(\varphi^m - \varphi_i^m)(\varphi^m - \varphi_j^m), \quad (7)$$

$\varphi_i$  - корни уравнения

$$\varphi^{2m} - \frac{2a_2}{a_3}\varphi^m + \frac{a_1}{a_3} = 0 \quad (8)$$

Используя подстановку аналогичную подстановке Коула - Хопфа [5], можно показать, что уравнения (1) и, соответственно, (7) имеют решения вида

$$\varphi = \frac{\varphi_i - \varphi_j}{(1 + \exp(m\gamma(y - y_0)))^{\frac{1}{m}}} + \varphi_j \quad (9)$$

Здесь  $y_0$  - постоянная интегрирования, величина  $\gamma$  определяется соотношением  $\gamma = \pm\sqrt{a_3/m+1}$ .

Выражение (9) описывает волну переброса, соответствующую переходу системы из одного стационарного состояния в другое. Скорость волны  $v$ , при этом, имеет вполне определенное значение, определяемое равенством

$$v = \gamma[\varphi_i^m - (m+1)\varphi_j^m] \quad (10)$$

Выражения (9,10), в общем случае, допускают переход системы из состояния термодинамического равновесия в другие стационарные состояния, в том числе и неустойчивые. Особенно ясно это, если считать величину  $m$  равной единице. В этом случае, последовательно помещая начало отсчета в фазовом пространстве в точки  $\varphi_i$  с помощью (10) легко можно получить шесть значений скорости волны переключения, соответствующих всем возможным переходам системы из любого стационарного

состояния системы в любое другое стационарное состояние. Аналогичная картина наблюдается и при  $m=1/2$ . Но следует отметить, что случай  $m=1$  является особым по отношению к другим. Можно показать, что только в этом случае возможны двухмодовые волновые решения, которые и были получены в работе [5]. В других же случаях существуют одномодовые решения типа волн переброса. При этом анализ экспериментальных результатов [1] показывает, что при облучении двойных металлических систем переходы преимущественно происходят между ближайшими равновесными состояниями.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие утверждения.

Зависимость локальной плотности свободной энергии от параметра порядка реальных твердотельных систем имеет, в общем случае, несколько экстремальных точек и точек перегиба, соответствующих различным стационарным состояниям системы. Последние, в общем случае, могут быть стабильными, метастабильными или неустойчивыми.

Кинетические запреты на переход системы из любого стационарного состояния в любое другое отсутствуют, независимо от того является ли оно термодинамически стабильным или нет. При соответствующем изменении граничных условий система может оказаться в любом из доступных стационарных состояний.

Переход из одного стационарного состояния в другое осуществляется с конечной скоростью за счет образования волны переброса. Глубина проникновения такой волны в однородный образец при неизменных граничных условиях, вообще говоря, может быть сколь угодно большой, и значительно превышать средний проективный пробег первичных ионов. Поэтому при ионно-индуцированных фазовых переходах в двойных металлических системах в ряде случаев можно говорить об эффекте дальнего действия. Однако, для значительного количества классических эффектов дальнего действия, в отличие от упомянутых фазовых переходов, характерно отсутствие связи с параметрами первичного ионного пучка. Такое различие объясняется следующим образом.

Условия экспериментов, описанных в [1] соответствуют однородному облучению поверхности образца достаточно большой площади. В этом случае задача о распределении температуры в образце также становится одномерной. Как следует из (10), в этом случае процесс образования интерметаллической фазы соответствует распространению волны переброса и протекает с постоянной скоростью  $v$ , тогда распределение температуры в образце вдоль координаты  $x$  можно искать в виде

$$T = \tilde{T}(y) + T_0 - Jx \quad (11)$$

В (11)  $T_0$  и  $J$  - начальная температура образца и плотность теплового потока, протекающего через образец, соответственно.

Используя (11) можно получить уравнение

$$c_p v \frac{dT}{dy} + v \frac{dG}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dy} = \Lambda_\varphi \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \Lambda_T \frac{d^2T}{dy^2} \quad (12)$$

В (12)  $c_p$  - удельная теплоемкость,  $\Lambda_T$  и  $\Lambda_\varphi$  определяются коэффициентами теплопроводности и диффузионной теплопроводности в рассматриваемой физической системе. Второе слагаемое в левой части уравнения (12) представляет собой скрытую теплоту перехода, выделяемую (поглощаемую) в единицу времени при переходе из одного состояния в другое.

Интегрируя уравнение (12) по  $y$  от одной поверхности образца до другой и учитывая, что градиенты параметра порядка на границах образца должны быть равны нулю, получим

$$v = \frac{J}{c_p \delta T + \delta G} \quad (13)$$

Здесь  $\delta T$  - перепад температур между облучаемой поверхностью образца и поверхностью, примыкающей к подложкодержателю,  $\delta G$  - удельная стандартная энергия Гиббса, соответствующей реакции образования интерметаллического соединения.

Из (13) видно, что скорость образования новой фазы, при не слишком больших плотностях ионного тока прямо пропорциональна его плотности, что происходит за счет изменения градиента параметра порядка в зоне реакции, т.е. изменения параметра  $m$  в выражениях (9,10).

1. В.И Бачурин, С.А. Кривелевич, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. №4 (2009) 63.

2. С.А. Кривелевич, Вестник Нижегородского университета. Сер. Физика твердого тела. Вып.1(6) (2003) 144.

3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука. (1979). С.528.

4. А.С. Зельцер, Т. К.Соболева, А.Э. Филиппов, ЖЭТФ. Т. 108. Вып. 1(7).(1995).

356

5. М.В. Огнев, С.В.Петровский, В.М. Простокишин. ЖТФ. Т. 65. № 6. (1995). 2.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРИ САМОСБОРКЕ ЛЦУ МЕТОДОМ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В СИЛОВОМ ПОЛЕ «ReaxFF»**

**OPTIMIZATION OF PARAMETERS IN THE SELF-ASSEMBLY LCC,  
MOLECULAR DYNAMICS FORCE FIELD «ReaxFF»**

Ф.Н. Михайлов

F.N. Mikhailov

Кафедра ОиТФ, ЧГПУ им. И.Я. Яковлева, улица Карла Маркса, 38, Чебоксары, Россия,  
[fedormikhailov@yandex.ru](mailto:fedormikhailov@yandex.ru)

We continue the study of the process of growing linear-chain carbon on the substrate of the gas-vapor phase carbon atoms by molecular dynamics started in [1]. The transition to the potential «ReaxFF» [2, 3], which provides an accurate account of the chemical and mechanical behavior of hydrocarbons, graphite, diamond and other carbon nanostructures [4-6], at the same time, the potential is capable of handling thousands of atoms with quantum-chemical up on a long time scale of several nanoseconds.

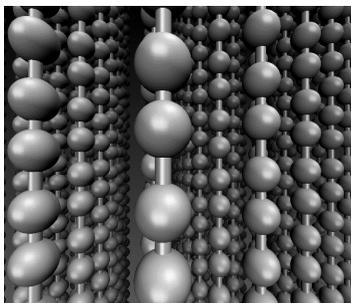


Рис. 1. Модель карбина

Продолжено исследование процесса выращивания линейно-цепочечного углерода на подложке из газопаровой фазы атомов углерода методом молекулярной динамики, начатое в [1]. Осуществлен переход к потенциалу «ReaxFF» [2,3], который обеспечивает точный счёт химического и механического поведения углеводородов, графита, алмаза, и других углеродных наноструктур [4-6], в то же время потенциал способен обрабатывать тысячи атомов с квантово-химической точностью на длительном временном масштабе до нескольких наносекунд. Производится

оптимизация параметров процесса выращивания ЛЦУ на подложке, таких, как концентрация атомов углерода, наличие бомбардировки сторонними атомами, выбор профиля температуры по координатам и времени для обеспечения наилучших условий выращивания и заданного качества цепочек ЛЦУ.

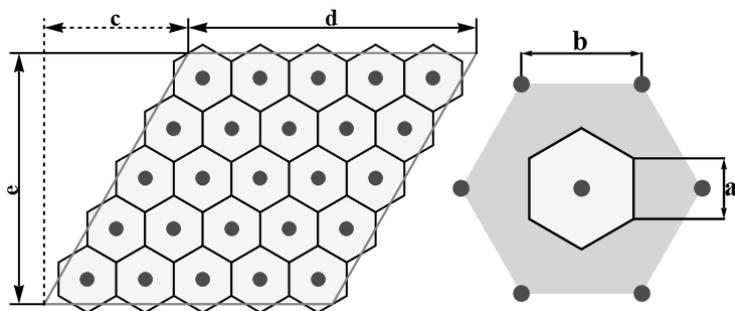


Рис. 2. Схема расположения центров конденсации

Одной из задач нанотехнологий, имеющей большое прикладное значение, является создание покрытий, состоящих из упорядоченных цепочек линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) (рис.1). Планируется широкое применение таких покрытий во многих сферах деятельности и в перспективных устройствах, например, в высокоэффективных холодных катодах с очень низкой работой выхода – до 0.5 эВ [7,8]. В работе исследуется процесс выращивания ЛЦУ на подложке из газопаровой фазы атомов углерода методом молекулярной динамики. В рабочей области, имеющей периодические граничные условия на боковых стенках, имеются атомы углерода, медленно оседающие на подложку, состоящую из двух слоев аналогичных атомов, создающих центры конденсации. В системе существует небольшое линейное трение, имитирующее остывание газопаровой смеси, а также нагрев атомов от внешнего источника.

Модель подложки представляет собой четырёхугольную призму с острым двугранным углом в  $60^\circ$  и периодическими границами по бокам ячейки (рис. 2), в призме 25 цепочек по 2 атома в каждой. Схема расположения центров конденсации (рис. 2) получается путём трансляции элементарной ячейки Вигнера-Зейтца (рис. 2, шестиугольник со стороной  $a=1.99\text{\AA}$ ), которая в свою очередь получается из ячейки Браве гексагонального типа (рис. 2, шестиугольник со стороной  $b=3.44\text{\AA}$ ). рис. 2

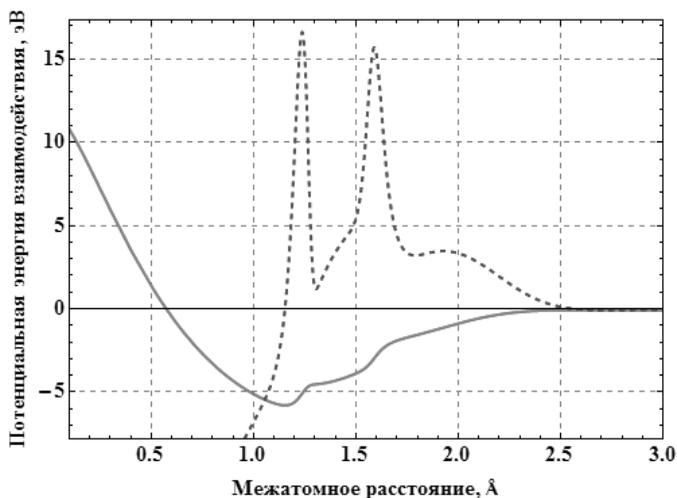


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия С-С связи от межатомного расстояния (сплошная – энергия, штриховая – производная от энергии)

На рис. 3 представлен график зависимости потенциальной энергии взаимодействия атомов углерода от межатомного расстояния для потенциала «ReaxFF».

- [1] В.А. Александров, Ф.Н. Михайлов. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед., 2014, №4, С. 64.
- [2] A. Strachan, E. M. Kober, van Duin A. C. T. J. Chem. Phys. 2005. 122. P. 54502.
- [3] K. Chenoweth, van Duin A. C. T. and W. A. Goddard. J. Phys. Chem. A. 2008. 112. 1040.
- [4] van Duin A. C. T., S. Dasgupta, F. Lorant. Phys. Chem. A. 2001. 105. 9396.
- [5] Nielson K. D., van Duin A. C. T., J. Oxgaard. Phys. Chem. A. 2005. 109. 493.
- [6] N. Chen, M. T. Lusk, van Duin A. C. T. Phys. Rev. B. 2005. 72. 085416
- [7] Ю.Е. Праздников, А.Д. Божко, М.Б. Гусева, Н.Д. Новиков. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2004. Вып. 5, С. 40.
- [8] Yu.E. Prazdnikov, A.D. Bozhko, N.D. Novikov. Journal of Russian Laser Research, V. 26, No. 1, 2005, P. 61.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФИЗАЦИИ-РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ Si(111) ПРИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

### MODIFICATION OF THE Si(111) SURFACE UNDER THE LOW ENERGY OF THE ALKALI ION BOMBARDMENT

С.Ж. Ниматов<sup>1</sup>, Д.С. Руми<sup>2</sup>  
S.J. Nimatov<sup>1</sup>, D.S. Rumi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИИП<sub>ИЛТ</sub> АН РУз, Дурмон йули 33, Ташкент, Узбекистан, e-mail: [Nimatov@mail.ru](mailto:Nimatov@mail.ru)  
<sup>2</sup>НТП "PROTON", Паркентская 51, Ташкент, Узбекистан

In this paper, the results of the investigations of Si (111) surface modification under the low-energy ion bombardment have been presented and it was shown that the deposition of films from the incident ion beams takes place in the ion energies region up to 1 keV. It has been established that work function  $\phi$  of the Si (111) sample surface is dose-dependent in complex manner under this conditions at various irradiation energies and ion types.

С развитием технологий нанопленочной электроники актуальным становится вопросы исследования модификации поверхности различных материалов, в том числе полупроводниковых пучками низкоэнергетических ионов. Под действием ионного пучка сопровождается целым ряд взаимоперекрывающихся элементарных процессов распыления, диссоциации, десорбции, адсорбции, гомо-и гетерогенных химических образований и др., вторично эмиссионных, термических, которые стимулированы самим ионным пучком и так, или иначе влияют на образование или исчезновение поверхностных дефектов, способствуют зародышеобразованию, эпитаксиальному или аморфному росту слоев. Многофакторный учет сильно усложняет получение достоверной информации о модификации поверхности того или иного низкоэнергетического ионно-стимулированного процесса, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими технологиями тонкопленочной микроэлектроники и широко применяется как при производстве электронных приборов, так и солнечных элементов.

Контролируя в процессе эксперимента структуру и состав модифицируемого слоя поверхностно-чувствительными методами, можно оценить долю энергии при обмене,

которая затрачивается на образование дефектов или на отжиг, на образование новой фазы и ее упорядочение.

Низкоэнергетические ионы, имплантируемые на небольшие глубины, на ранней стадии эпитаксиального роста пленки, создают поверхностные дефекты, действующие в дальнейшем как центры кристаллического зародышеобразования. При этом одновременно происходит эффективная ионно-стимулированная десорбция углерода, кислорода и других загрязнений поверхности способствует очистке границы раздела, улучшению адгезии пленки с материалом подложки. Энергия ионов стимулирует протекание химических реакций на поверхности, в частности, образования тонких переходных слоев. Для технологии эпитаксиальной имплантации реактивных ионов важно знание оптимальных энергетических и дозовых условий ионного облучения, при которых не происходит разрушения порядка на поверхности, либо, напротив, осуществляется полная аморфизация её микроучастков [1-5].

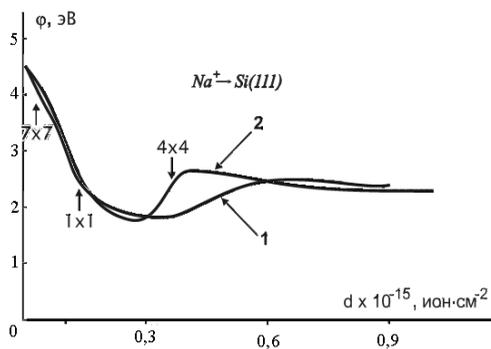
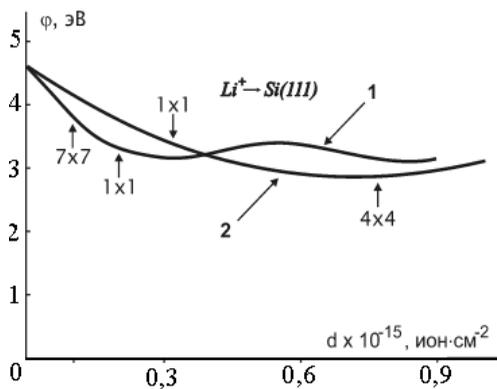
В работе приведены результаты исследований модификации поверхности Si (111) и оценена степень структурного совершенства растущих пленок в случае силицидов щелочных металлов из низкоэнергетических пучков методом ДЭНЭ одновременно в вариантах электронографии и динамики интенсивностей рефлекса и фона (ДЭНЭ Р/Ф).

Исследования проведены в сверхвысоком вакууме  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр. Экспериментальная установка, в которой смонтированы электронно-оптические системы ДЭНЭ, ОЭС, ионная пушка и другие вспомогательные устройства позволяют проводить эксперименты в единых условиях. Разработанный манипулятор-ганиометр дает возможность с точностью долей миллиметра установить исследуемый образец относительно электронно-оптических систем ДЭНЭ, ОЭС, ионной пушки и проводить нагрев, а также контроль его температуры.

Эксперименты по бомбардировке тщательно очищенной высокотемпературным прогревом поверхности Si показали, что в области энергии щелочных ионов до 1 кэВ имеет место быстрое осаждение пленок из ионных пучков. При комнатной температуре подложки время до полного исчезновения дифракционных рефлексов сравнимо с временем накопления на поверхности щелочного металла с концентрацией  $10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>. Температура отжига, при которой восстанавливаются дифракционные картины, зависит от сорта ионов и их энергии.

Для низкотемпературной части характерны низкие энергии бомбардирующих ионов, отсутствие на поверхности структур и химических реакций. Работа выхода ф изменяется плавно, проходя через минимум при концентрации адатомов менее одного

монослоя и достигая насыщения около двух монослоев (рис. 1, кривые 1). Время полного исчезновения дифракционных рефлексов для различных ионов совпадает с выходом кривой  $\varphi = f(d)$  на насыщение. При этом значение  $\varphi$  близко к значениям для массивных щелочных металлов. Слой, нанесенный пучком ионов с энергией до  $\sim 300$  эВ, легко удалялся кратковременным прогревом при  $500^0$ - $600^0$  К, после чего дифракционная интенсивность основных рефлексов и  $\varphi$  восстанавливаются до первоначального значения. Для высокотемпературной области характерны относительно высокие энергии ионов, наличие поверхностных структур и образование силицидов. Работа выхода изменяется более сложным образом (рис. 1, кривые 2).



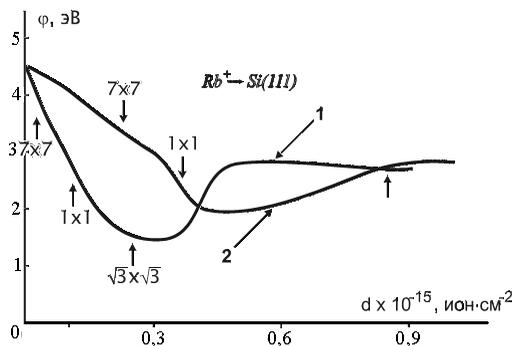


Рис. 1. Дозовая зависимость работы выхода  $\phi$  поверхности образца Si(111) при облучении различными ионами и начальных поверхностных структур (указаны стрелками).  
1-  $E_1 = 200$  эВ; 2-  $E_1 = 700$  эВ.

При проведении пострадиационного отжига аморфизированных поверхностей было замечено, что структурное совершенство эпитаксиальных пленок силицидов  $\sim$  в 1,5-2 раза выше, чем у исходной поверхности подложки. При высокотемпературном нагреве силицида, остывании подложки и возврате к исходной структуре Si(111)-(1x1) наблюдалось также снижение степени дефектности  $D$  по сравнению с  $D_{\text{исходн}}$ . Мы относим этот эффект за счет механизма радиационно-стимулированной релаксации (“залечивания”) дефектов поверхности при протекающих на ней физико-химических процессов силицидообразования. Ориентированный рост слоев сопровождается наличием следующих факторов. Ионный пучок стимулирует образование точечных центров роста, активизирует диффузионные процессы, очищает поверхность от чужеродных адсорбированных атомов, разрушает образующиеся трехмерные островки и способствует и спарению мелких островков, что в свою очередь, приводит к пересыщению двумерного пара вблизи поверхности. В сочетании с термообработкой это способствует осуществлению реакций с упорядочением новой фазы силицида.

- [1] L. Pelaz, L. A. Marqués, and J. Barbolla Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon J. Appl. Phys. V.96, N 11, 2004, P. 5947-5976.
- [2] Ishimaru T., Shimada K., Yamawaki T. и др. // Abstracts of XIII th Intern. Conf. on Ion Implantation Technology (ИТ-2000). Alpbach, Austria, September 17-22, 2000. P1-20.
- [3] Matsuo. J., Seki T., Aoki T. и др. // Abstracts of XIII th Intern. Conf. on Ion Implantation Technology (ИТ-2000). Alpbach, Austria, September 17-22, 2000. WE-3.
- [4] Nord J., Nordlund K., Keinonen J. // Abstracts of 19 th International conference on atomic collisions in solids, Paris, 29 July-3 August 2001. P. 110.
- [5] Shoji E., Shimoji H., Morimoto S. и др. // Abstracts of 19 th International conference on atomic collisions in solids, Paris, 29 July-3 August 2001. P. 200.

## ***IN-SITU* RBS STUDIES OF STRONTIUM IMPLANTED GLASSY CARBON**

O.S Odutemowo\*, J.B Malherbe\*, C.C Theron\*, E.G Njoroge\*, E. Wendler#

\*Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa.

# Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, Germany

We have previously investigated the diffusion behavior of strontium ion in glassy carbon after vacuum annealing at temperatures ranging from 200 °C to 900 °C [1]. The diffusion of strontium towards the surface and into the bulk of the glassy carbon was observed after annealing the glassy carbon sample at 300 °C. The outward diffusion of the strontium increased with increasing annealing temperature. The diffusion of strontium at these elevated temperatures was also accompanied by segregation of strontium towards the surface of the glassy carbon substrate.

The aim of this study was to investigate the segregation mechanism of strontium in glassy carbon after heat treatment at elevated temperature by using *in situ* RBS method. This method allowed us to calculate the diffusion coefficient of implanted strontium in glassy carbon dynamically.

In order to do this, 200 keV strontium ions were implanted in glassy carbon at room temperature. The samples were implanted to a dose of  $1 \times 10^{16}$  Sr<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>.

Figure 1 show how the annealing of the sample was carried out. The sample was quickly heated up from room temperature to 300 °C at 30°C/ minute. This was done because the previous studies have shown that diffusion of strontium starts taking place at 300 °C. After the quick ramp, the temperature was then increased by 2°C/ minute with the resulting RBS spectrum being taken at every instance until the temperature rose to 650 °C. The temperature was then kept constant at 650°C for about 2 hours and the RBS spectra were also recorded after every 2 minutes.

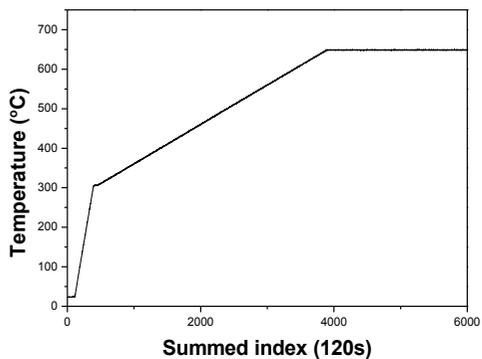


Figure 1: Graph showing the annealing steps during in-situ RBS analysis.

The resulting RBS spectra at every instant were plotted in 3D. Analysis of the confirmed the bulk and surface diffusion of the strontium after heat treatment at temperatures below 400 °C. We were also able to deduce that the segregation of strontium towards the surface of the glassy carbon substrate was observed at 577 °C after annealing for 159 minutes. Surface segregation of implanted species has also be reported by [2] and [3].

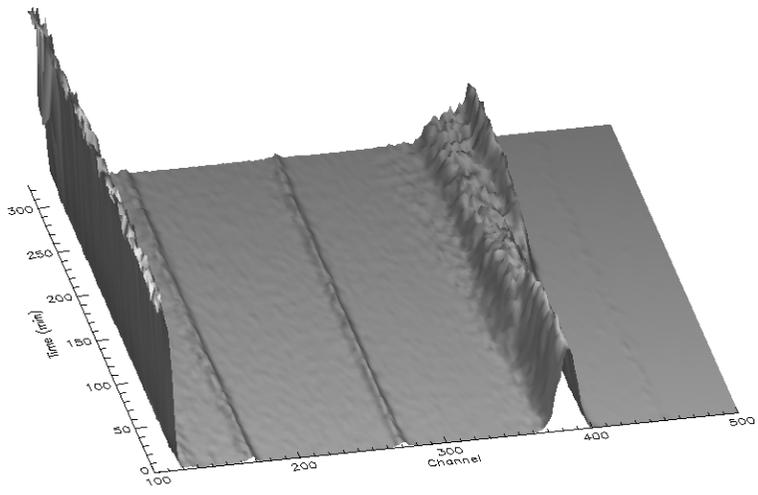


Figure 2: 3D imaging of all acquired RBS profiles from room temperature to 650 °C.

The as-implanted RBS profile was compared with the 498 °C and 597 °C profiles as shown in figure 3. This was done in order to fit the depth profiles and estimate the diffusion coefficient

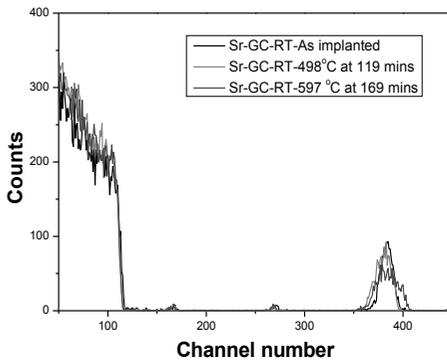


Figure 3: comparison between the as-implanted spectrum and some of the spectra obtained after heat treatment. The segregation of strontium towards the substrate can be observed after the sample was annealed at 597 °C in the 169<sup>th</sup> minute of annealing.

With the data acquired above, we concluded that annealing of the sample at low temperatures resulted in both bulk and surface diffusion of strontium. Segregation of strontium was also observed at 597°C at the 169<sup>th</sup> minute of measurement.

- [1]. O. S. Odutemowo, Modification of Glassy Carbon under Strontium Ion Implantation, University of Pretoria, 2013.
- [2]. Z. H. Zhang, L. Chow, K. Paschke, N. Yu, Y. K. Tao, K. Matsuishi, R. L. Meng, P. Hor, and W. K. Chu, Applied Physics Letters **61**, 2650 (1992).
- [3]. D. F. Langa, N. G. Van Der Berg, E. Friedland, J. B. Malherbe, A. J. Botha, P. Chakraborty, E. Wendler, and W. Wesch, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B **273**, 68 (2012).

**ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ И  
ЗОНА НЕУСТОЙЧИВОСТИ ДЕФЕКТОВ  
FEATURES OF ION SPUTTERING OF NANOCRYSTALS AND INSTABILITY  
ZONE OF DEFECTS**

Б.Л.Оксенгендлер<sup>1</sup>, Ф.Г.Джурабекова<sup>2</sup>, С.Е.Максимов<sup>1</sup>

B.L.Oksengendler<sup>1</sup>, F.G.Djurabekova<sup>2</sup>, S.E.Maksimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии Наук Республики Узбекистан; 100125, ул. Дормон Йўли 33, Ташкент, Узбекистан oksengendlerbl@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Helsinki Institute of Physics and Department of Physics, University of Helsinki, Finland.*

We consider in the framework of the random walk model with additional force the features of the sputtering process under ion bombardment of the nanoparticles placed in the near-surface region of the solid-state matrix. It is shown that the sputtering can be increased or decreased in comparison with the bulk sample depending on the compression or extension of the "nanoparticle matrix" interface respectively.

В последние годы радиационная физика демонстрирует чёткий крен в область исследования нанообъектов [1-5]. Этой тенденции следует и изучение распыления твёрдых тел под действием ионной бомбардировки [4,6,7]. В этом смысле наибольший физический интерес представляет понимание особенностей модификации 4-х классов механизмов распыления: упругого рассеяния, кулоновского взрыва, теплового пика, ударных волн. В работе [1] концептуально был выявлен ряд особенностей, модифицирующих радиационные процессы при переходе к нанообъектам; касательно распыления, среди этих модифицирующих факторов особую роль играют конфайнмент электронных возбуждений в наночастице и наличие границы раздела между приповерхностной областью матрицы и внедрённой в неё наночастицей. В настоящей работе изучается упругий механизм распыления и модифицирующая роль в нём границы раздела (Рис.1). В наиболее общем виде модифицирующих факторов при этом два: а) влияние границы раздела на энергию смещения  $E_d$  [3] и б) возникновение «упругого ветра», действующего на каскадирующие атомы со стороны границы раздела [7]. Отметим, что обычные представления Зейтца о величине  $E_d$  не позволяют учесть роль границы раздела, однако это удаётся учесть на основе «диффузионной модели», базирующейся на представлениях случайных блужданий выбитого «горячего» атома в

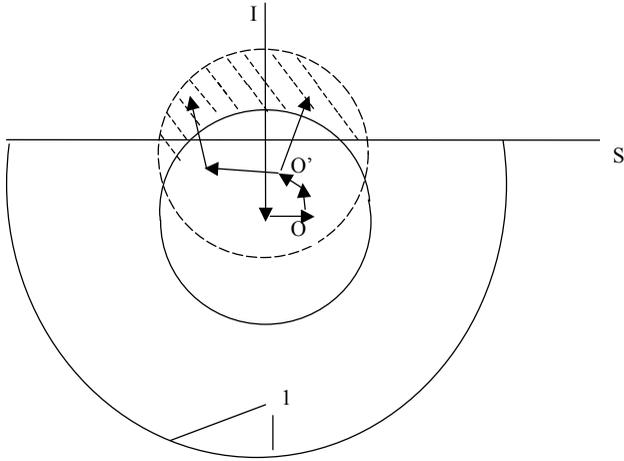


Рис.1. Схема увеличения выноса линейного каскада за поверхность S. Заштрихованная область соответствует дополнительному выходу атомов, обусловленному воздействием границы раздела; I – падающий первичный ион, O и O' – центры областей каскадов, 1 - граница раздела «наночастица-матрица».

зоне неустойчивости (см. [3]). Как оказалось, упругое взаимодействие границы раздела с «горячим атомом» влияет на радиус зоны неустойчивости и, тем самым, на вероятность смещения, что, в свою очередь, влияет на сечение дефектообразования, а это, в свою очередь, отражается на эффективном параметре дефектообразования  $E_d$ .

В приближении упругих шаров имеем [3]:

$$E_d = \tilde{U}_0 \left[ 1 + \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{U}_0} \left( 1 - \exp\left( -\frac{T_{max} - \tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}} \right) \right) \right] \quad (1)$$

Здесь  $\tilde{U}_0$  – потенциальная энергия смещённого атома на границе зоны неустойчивости,  $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon(R_0^2/a^2)$  – средние энергетические потери смещённого атома при движении от исходного узла до границы зоны неустойчивости радиуса  $R_0$ ,  $a$  – межатомное расстояние,  $\varepsilon$  – потери энергии смещаемого атома в одном столкновении,  $T_{max}$  – максимально возможная передача энергии в столкновении быстрого облучающего иона регулярному атому наночастицы.

Действие упругого поля границы раздела влияет как на  $\tilde{U}_0$ , так и (в большей степени) на  $\tilde{\varepsilon}$  (через  $R_0$ ), т.к.

$$\frac{\delta R_0}{R_0} = -const \frac{a^2}{R_n^2} * \frac{R_0^2}{R_n^2}, \quad (2)$$

где  $R_n$  – радиус наночастицы. Из (2) и (1) видно, что с увеличением радиуса наночастицы эффект влияния на  $E_d$  уменьшается весьма сильно. Отметим, что эффект влияния границы раздела имеет место как для сферической наночастицы, полностью погруженной в матрицу, так и для полусферической, выходящей плоской частью на поверхность (Рис.1).

Второй фактор действия границы раздела, «упругий ветер», проявляется лишь для полусферической наночастицы. Согласно представлениям [7], упругое отталкивательное взаимодействие между границей раздела и каскадируемым атомом действует в течение всего времени, пока атом движется и, в силу симметрии полусферы, сносит «рой» смещённых атомов к поверхности.

Коэффициент «сноса» атомов поверхности определяется как [7]:

$$\delta = \frac{\mu Ft}{2R_{cas}} \approx \frac{1}{60} \frac{a^3 \sigma_{el}}{kT} * \frac{1}{N^2 R_{cas} R_n \rho_0^4} * \frac{\ln[E_{max}/(E_d + U_s)]}{\left[1 - E_d/(E_{max} + U_s)\right]^2}. \quad (3)$$

Здесь  $N$  – плотность атомов наночастицы,  $\mu$  – подвижность «горячего» атома,  $F$  – средняя сила отталкивательного взаимодействия «граница раздела - горячий атом»,  $R_{cas}$  – радиус каскада,  $\sigma_{el}$  – среднее упругое напряжение от границы раздела в наночастице,  $\rho_0$  – радиус сталкивающихся каскадируемых атомов,  $E_{max}$  – максимальная энергия атомов в каскаде,  $T$  – температура твёрдого тела. Из (3) видно, что фактор сноса  $\delta$  уменьшается с ростом радиуса наночастицы  $R_n$ . Кроме того, отметим, что  $\delta$  зависит от радиуса наночастицы и через  $E_d$ . Отметим, что появление в (3) поверхностного барьера  $U_s$  связано с тем, что расплываются только те атомы из каскада, энергия которых снижается не ниже, чем  $U_s$ .

Теперь учтём оба фактора (и влияние границы раздела на энергию смещения, и влияние на фактор сноса) в одной формуле. Для коэффициента распыления получаем:

$$Y = \left(\frac{1}{6} \pm \delta\right) 6\chi \frac{E_{max}}{E_d + U_s} \quad (4)$$

Здесь  $\chi$  – каскадный коэффициент Кинчина-Пиза ( $\chi < 1$ ) [8,9].

Уравнения (1) – (4) позволяют проанализировать два важнейших случая: когда матрица сжимает наночастицу и когда матрица растягивает наночастицу.

Действительно, в первом случае ( $Y=Y_1$ ) в (4) надо взять знак «+», а  $E_d < E_d^0$ , где  $E_d^0$  - энергия смещения в объёмном, а не нано, материале; во втором случае ( $Y=Y_2$ ) в (4) надо взять знак «-», и учесть, что  $E_d > E_d^0$ . Таким образом, второй случай соответствует ситуации радиационной стойкости ( $Y_1 > Y_2$ ) (Рис.2).

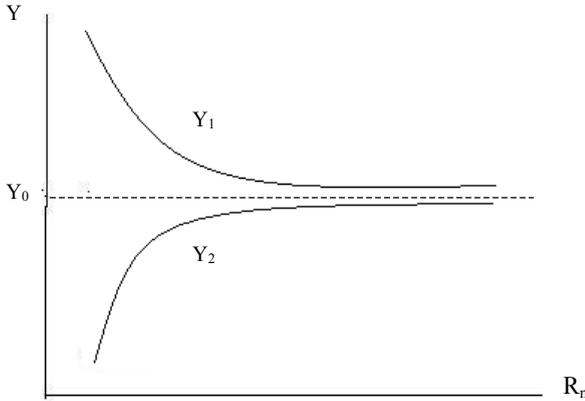


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления от размера наночастицы при: 1) сжимающей границе раздела; 2) растягивающей границе раздела;  $Y_0$  - коэффициент распыления объёмного материала.

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. F.G.Djurabekova, Kh.B.Ashurov, S.E.Maksimov, N.N.Turaeva, B.L.Oksengendler, *Physica Status Solidi C*. 10(4) (2013) 685.
2. Р.А.Андриевский, *УФН* 184(10) (2014) 1017.
3. Б.Л.Оксенгендлер, Н.Н.Тураева, С.Е.Максимов, Ф.Г.Джурабекова, *ЖЭТФ* 138(3) (2010) 469.
4. A.V.Krashennnikov, K.Nordlund, *J.Appl.Phys.* 107 (2010) 1.
5. M.Backman, F.Djurabekova, O.H.Pakarinen et al., *Phys.Rev.* B80 (2009) 144109.
6. B.L.Oksengendler, F.G.Djurabekova, S.E.Maksimov, N.Yu.Turaev, N.N.Turaeva, *Vacuum* 105 (2014) 70.
7. С.Е.Максимов, Б.Л.Оксенгендлер, *Письма в ЖТФ* 41(4) (2015) 68.
8. Дж.Динс, Дж.Виньярд, *Радиационные явления в твёрдых телах*, М.: "ИЛ", 1960, 244 с.
9. Д.Фальконе, *УФН* 163(1) (1992) 7.

**ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОЛИМЕРНЫМ МЕМБРАННЫМ  
ЭЛЕКТРОЛИТОМ  
ION BEAM FORMATION OF ELECTROCATALYSTS  
FOR FUEL CELLS WITH POLYMER MEMBRANE ELECTROLYTE**

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс  
V.V. Poplavsky, A.V. Dorozhko, V.G. Matys

*Белорусский государственный технологический университет,  
220006, ул. Свєрдлова, 13а, Минск, Беларусь, e-mail: [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)*

The active surfaces of electrocatalysts are formed by the ion beam assisted deposition of the active metals (Pt, Ir, Sn) onto diffusion layers of the fuel cells materials – carbon supports AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 and Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 – and polymer membrane electrolyte Nafion<sup>®</sup> N 115 from a neutral vapor fraction and the vacuum-arc discharge plasma of a pulsed ion source. The deposition was performed in the mode using accelerated ions at the voltage of 10 kV of the deposited metal as assistance to the deposition process.

Применение ионных пучков для легирования поверхности материалов обеспечивает возможность введения в тонкий приповерхностный слой контролируемых количеств любой примеси на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях ионной бомбардировки. При этом наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся гетерогенные катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств. Электрокатализаторы являются обязательным компонентом топливных элементов – перспективных химических источников тока, в основе принципа действия которых непосредственное преобразование химической энергии окисления топлива (водорода, метанола, этанола) в электрическую энергию.

Основным функциональным компонентом топливного элемента с полимерным мембранным электролитом является мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей мембраны и контактирующих с ней диффузионных слоев. Через диффузионные слои топливного элемента осуществляются по двод топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимической реакции [1]. Диффузионные слои мембранно-электродных блоков топливных элементов изготавливаются из специальных углеродных материалов с развитой поверхностью; слои с нанесенными каталитическими металлами одновременно являются электрокатализаторами.

Активные слои электрокатализаторов сформированы ионно-ассистируемым осаждением каталитических металлов и активирующих добавок (Pt, Ir, Sn) на углеродные

носители AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060, используемые в качестве материала диффузионных слоев, а также на полимерный мембранный электролит DuPont<sup>™</sup> Nafion<sup>®</sup> N 115. Ионно-ассистируемое осаждение (IBAD) металлов проведено в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки ускоренными ( $U = 10$  кВ) ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника при давлении в рабочей камере  $\sim 10^{-2}$  Па.

Исследование состава и микроструктуры получаемых каталитических слоев проведено с применением спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (RBS; <sup>4</sup>He,  $\theta = 170^\circ$ , ускорительный комплекс AN-2500 High Voltage Engineering Europe), рентгеновского флуоресцентного анализа (XRF; спектрометр PANalytical Axios), сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа (SEM, EPMA; микроскоп JSM-5610LV и спектрометр EDX JED-2201 JEOL).

Установлено, что микроструктура формируемых слоев практически повторяет структуру соответствующей углеродной подложки. Морфология поверхности в процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов не изменяется (рис. 1а).

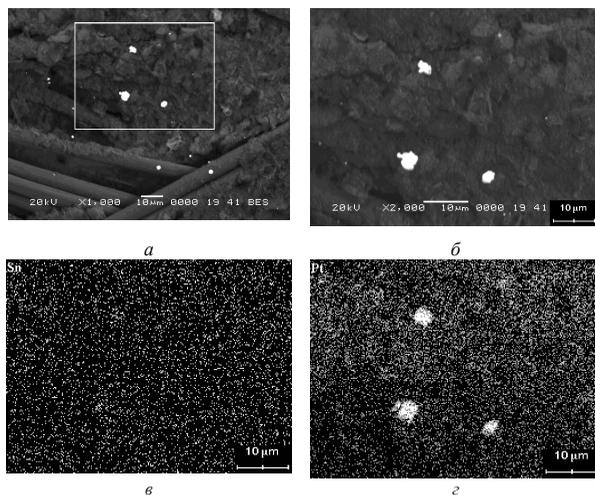


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки (а, б) поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением олова и платины на AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50, и распределение олова (в) и платины (г) по поверхности

В состав слоев входят атомы осаждаемых металлов, материала подложки, а также примеси кислорода, наличие которого обусловлено осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры и адсорбционными процессами. Анализ распределения осажденных металлов методом электронно-зондового микроанализа (рис. 1в, г) показывает, что атомы элементов в составе слоя распределены по поверхности практически равномерно за исключением кластеров осаждаемого металла размером порядка нескольких микрометров, наличие которых обусловлено осаждением капель металла из электродугового ионного источника.

Данные RBS подтверждают сведения об элементном составе формируемых слоев. В составе слоя, сформированного поочередным ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, обнаруживаются атомы осажденных металлов и примеси кислорода (рис. 2).

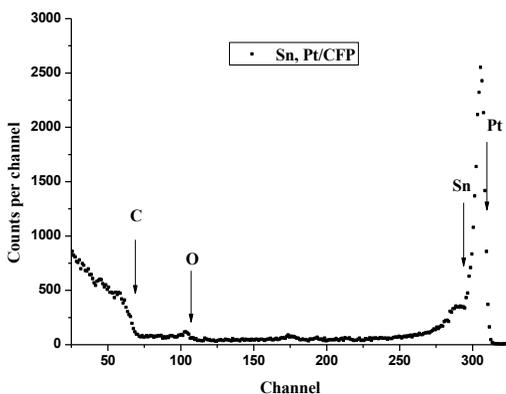


Рис. 2. Спектр RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением олова и платины на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50.  $E_0 = 1,3 \text{ МэВ}$

На рис. 3 представлены спектры RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности полимерного мембранного электролита Nafion® N 115, полученные до и после осаждения платины. Материал мембраны Nafion представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы  $\text{SO}_3^-$ , и обладающий вследствие этого катионной проводимостью во влажном состоянии [2]. По спектрам идентифицируются элементы, входящие в состав самой полимерной мембраны, а также наличие осажденной платины и примеси кислорода.

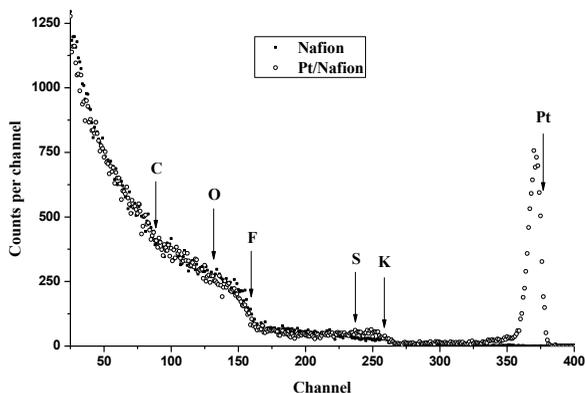


Рис. 3. Спектры RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности полимерного мембранного электролита Nafion<sup>®</sup> N 115, полученные до и после осаждения платины.  $E_0 = 1,2 \text{ МэВ}$

Корректная количественная обработка спектров RBS затруднена вследствие нерегулярной пористой структуры углеродных носителей и сложности состава полимерного электролита Nafion. В то же время анализ спектров RBS от поверхности стеклоуглерода с осажденной в таком же режиме платиной показывает, что содержание платины в сформированном слое составляет около  $2 \cdot 10^{16} \text{ ат./см}^2$  [3].

В спектрах XRF всех исследуемых образцов обнаруживаются спектральные линии *K*-, *L*- и *M*-серий характеристического рентгеновского излучения атомов элементов, входящих в состав модифицированной поверхности.

Полученные электрокатализаторы обладают высокой активностью в процессах окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия топливных элементов [3]. В сравнении с традиционными методами приготовления нанесенных катализаторов, основанными на пропитке носителя раствором соединения платины, его восстановления до металлической платины, сушку и т. д., предложенный одностадийный метод имеет ряд преимуществ. Он обеспечивает введение активного металла в тонкий приповерхностный слой подложки в неравновесных условиях ионно-лучевой обработки и формирование каталитических слоев с ультранизким содержанием платины.

1. S. Basu, Fuel cell systems. – [Electronic resource] – 2013. – Mode of access: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf> – Date of access: 14.04.2013.
2. DuPont<sup>™</sup> Nafion<sup>®</sup> – [Electronic resource] – 2014. – Mode of access: [http://www2.dupont.com/FuelCells/en\\_US/products/dfc301.pdf](http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/dfc301.pdf) – Date of access: 19.12.2014.
3. В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, Известия вузов. Физика. 57 (2014) 216.

## ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО РЕЗИСТА

### ION-INDUCED PROCESSES ON THE SURFACE OF THE NAPHTHOQUINONDIAZIDE-NOVOLAC RESIST

В.С.Просолович<sup>1</sup>, Д.И.Бринкевич<sup>1</sup>, В.Б.Оджаев<sup>1</sup>, А.И.Простомолотов<sup>2</sup>, Ю.Н.Янковский<sup>1</sup>  
V.S. Prosolovich<sup>1</sup>, D.I. Brinkevich<sup>1</sup>, V.B. Odzhaev<sup>1</sup>, A.I. Prostomolotov<sup>2</sup>, Y.N. Yankovskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Белгосуниверситет, пр.Независимости,4, г.Минск, Беларусь, prosolovich@bsu.by;*  
<sup>2</sup> *Институт проблем механики РАН, пр.Вернадского, 101, Москва, РФ*

By atomic force microscopy it was experimentally shown that cone-shaped structures are formed on the surface of positive photoresist in the process of ion implantation. These structures are uniformly distributed over the surface of the photoresist. The changes of the surface morphology of the photoresist observed in the implantation are due to the relaxation of stresses generated during the manufacture of the polymer film.

Повышение степени интеграции обуславливает возрастание роли ионной имплантации в создании активных областей интегральных микросхем. Одним из основных материалов, обеспечивающих маскирование ионного пучка, является фоторезист. Однако влияние ионной имплантации на морфологию поверхности фоторезистов практически не исследовано. Указанные обстоятельства определили цель настоящей работы.

Пленка позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О -нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы, толщиной 1,8 мкм наносилась на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования. Имплантация ионами Ni<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, В<sup>+</sup> и Sb<sup>+</sup> с энергией 30 – 60 кэВ в интервале доз 1·10<sup>15</sup>–6·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока j = 4 мкА/см<sup>2</sup>) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10<sup>-5</sup> Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деформации образца в процессе имплантации на ИЛУ-3 использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт плёнок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной плёнки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом

закругления 10 нм. Значения среднеарифметической шероховатости  $R_a$  усреднялись по результатам не менее чем 10 измерений в различных точках образца.

Типичные для всех исследовавшихся полимеров трёхмерные АСМ изображения имплантированной поверхности показаны на рис.1. Рельеф и сходной (не имплантированной) поверхности (рис.1а) достаточно гладкий, средняя арифметическая шероховатость  $R_a$  составляет  $\sim 0,2$  нм. Высота отдельных неровностей не превышает 1,5 – 2 нм. Имплантация приводит к появлению на поверхности фоторезиста конусообразных структур (рис.1б), которые наблюдались при всех имплантированных ионах уже на начальных дозах. Высота, диаметр в основании и плотность таких образований зависела от вида имплантированного иона и условий облучения. Конусообразные структуры распределены по поверхности фоторезиста очень неравномерно. Среди них преобладают достаточно крупные структуры с диаметром в основании  $\sim 100$ -150 нм и высотой до 50-60 нм. С ростом дозы имплантации размеры конусообразных структур уменьшаются, их количество растёт и при дозах свыше  $7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> они начинают перекрываться (рис.1г).

С образованием конусообразных структур при имплантации связан существенный рост среднеарифметической шероховатости  $R_a$  (рис.2) на начальных дозах имплантации. Отметим, что величина  $R_a$  существенным образом зависит от условий имплантации. Так при имплантации на ускорителе «Везувий - 6» величина  $R_a$  обычно ниже (примерно в 3-4 раза), чем на имплантаторе ИЛУ-3. Масса имплантируемого иона оказывает существенно меньшее влияние. При увеличении дозы  $\Phi$  имплантации наблюдается снижение величины  $R_a$ , причем для более тяжелых ионов это снижение наблюдается при меньших значениях  $\Phi$  (рис.2а).

Объяснить полученные экспериментальные результаты можно с учетом следующего. При высокоэнергетичном воздействии происходит процесс ионизации, заключающийся в удалении электрона с определенной молекулярной орбитали и формировании так называемой «дырки». В макромолекулах следует учитывать возможность образования делокализованных ионизированных состояний с эффективным размером, существенно превышающим размер элементарного звена, и возможность быстрой (недиффузионной) миграции «дырки» по цепи макромолекулы на значительные в молекулярном масштабе расстояния. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция молекулы) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие эффективной миграции «дырок» и переноса возбуждения [1].

Следует также учитывать микрофазную неоднородность (микронеоднородность) макроструктуры полимера. В полимерных материалах возможен перенос электрона или

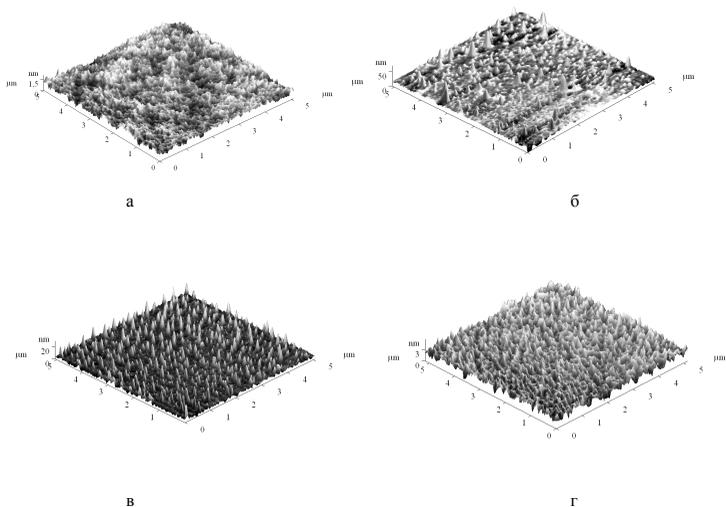


Рисунок 1 – Трёхмерные АСМ изображения исходной (а) и имплантированных ионами Fe (б-г) поверхностей фоторезиста. Доза  $\Phi \cdot 10^{-16}$ ,  $\text{см}^{-2}$ : б – 2,5; в – 7,5; г – 10.

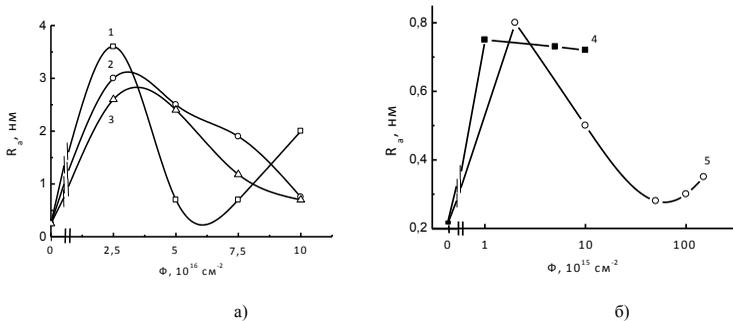


Рисунок 2 – Дозовые зависимости шероховатости  $R_a$  образцов имплантированных ионами Ag (1), Ni (2) и Fe (3) на ускорителе ИЛУ-3 (а) и ионами V (4) и Sb (5) на ускорителе «Везувий-6» (б).

«дырки» через границу раздела фаз, что может привести к локализации радиационных повреждений в определенных микрообластях системы (например, вблизи раздела фаз)

[1]. Проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности полимера, и являются, на наш взгляд, наблюдавшиеся экспериментально конусообразные структуры на поверхности имплантированного полимера.

К вспучиванию поверхности может приводить также релаксация упругих напряжений, возникающих в полимерной пленке при сушке. Высокоэнергетичное облучение выступает в данном случае в качестве лишь «спускового крючка» для высвобождения энергии, запасенной в деформированных областях полимера. Такой подход способен с высокой степенью достоверности описать формирование конусообразных структур на начальных этапах (при минимальных флюенсах) облучения, а также при  $\gamma$ -облучении. В области имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров в процессе их облучения возможна как релаксация существующих, так и формирование новых полей упругих напряжений вблизи вновь сформированных межфазных границ раздела. Кроме того, в процессе имплантации возможно распыление сформировавшихся ранее конусообразных структур. Эти обстоятельства могут приводить к трансформации конусообразных структур и снижению среднеарифметической шероховатости  $R_a$  поверхности фоторезиста, наблюдавшейся в диапазоне флюенсов  $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Возрастание  $R_a$  при  $\Phi$  свыше  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  обусловлено на наш взгляд преимущественно деструкцией и распылением приповерхностного слоя полимера и образованием углеродно-металлических нанокластеров. Распыление приповерхностного слоя в процессе ионной имплантации может приводить к выходу на поверхность полимера углеродно-металлических нанокластеров, сформировавшихся в имплантированном слое на начальной стадии имплантации. Поэтому при этих дозах на поверхности полимера формируется лабиринтоподобная структура, коррелирующая со структурой металлических нанокластеров.

Существенно более низкие значения  $R_a$  при имплантации на имплантаторе «Везувий-6» (рис.2б) по сравнению с ИЛУ-3 (рис.2а) обусловлены техническими особенностями этих имплантаторов. «Везувий-6» имеет вращающийся барабан, вследствие чего имплантация носит квазипульсный характер. С другой стороны, в ИЛУ-3 пластина постоянно находится под пучком ионов.

1. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ, 2009. С.169-178.

## INFLUENCE OF Ar<sup>+</sup> ION IRRADIATION ON FORMATION OF DOMAIN STRUCTURE IN LiNbO<sub>3</sub> DURING POLARIZATION REVERSAL

V.I. Pryakhina<sup>\*</sup>, D.O. Alikin, I.S. Palitsin, S.A. Negashev and V.Ya. Shur

*Institute of Natural Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia,  
\*e-mail: viktoria.pryakhina@urfu.ru*

Lithium niobate (LiNbO<sub>3</sub>; LN) is the most popular ferroelectric material in which domain engineering has been used for manufacturing of photonic and optoelectronic devices due to its simple domain structure, outstanding electro-optical, nonlinear-optical and piezoelectric properties and excellent mechanical stability [1]. The deviations from the stoichiometric composition and doping change essentially the properties of the crystals of so-called “LN family”. The main parameters characterizing the polarization reversal and kinetics of the domain structure differ significantly in various representatives of LN family [2]. It was shown recently that the crystal modification allows to change the domain structure and to realize abnormal growth of domains with charged walls in highly non-equilibrium switching conditions [3].

It is well known that the vacuum annealing of LN crystals at the temperatures above 600°C leads to sufficient increase of the bulk conductivity due to increase of the oxygen vacancies concentration caused by oxygen out-diffusion from the surface layer [4]. Ar<sup>+</sup> ion irradiation results in preferential sputtering of oxygen from sample surface. Oxygen atoms from the crystal bulk out-diffuse toward the surface at high temperatures due to the mobility of oxygen in LiNbO<sub>3</sub> and created oxygen concentration gradient. The oxygen-deficient surface induced by preferential sputtering provides the driving force for this out-diffusion [5]. It is important to point out that this is a reversible process and subsequent annealing in oxygen atmosphere allows to return the initial low conductive state.

The conductivity increase in the surface layer results in inhomogeneous distribution of the electric field in crystal bulk and formation of the charged domain walls (CDWs) during polarization reversal process. Here we present the results of experimental study of CDWs formation in LN crystals with the inhomogeneous modification of the bulk conductivity produced by two methods: (1) irradiation of crystal polar surface by glow discharge in plasma of Ar<sup>+</sup> ions, and (2) high temperature annealing in vacuum [6].

The investigated samples represented 0.5-mm-thick plates of congruent LiNbO<sub>3</sub> (CLN) (CrystalTech, US) and 1-mm-thick plates of LiNbO<sub>3</sub> doped by 5% MgO (MgO:LN) (Yamaju Ceramics, Japan) cut normal to Z polar axis.

The vacuum annealing was realized in temperature range from 650 to 850°C during 5 to 30 min. The ion irradiation of  $Z^+$  polar surface was done during glow discharge in  $Ar^+$  plasma with energy ranging from 2 to 5 keV (flux  $0.5 \mu A/cm^2$ , fluence  $(1-6) \cdot 10^{17} cm^{-2}$ ) in vacuum  $10^{-4}$  Torr during 2 to 8 min. The irradiated sample with sides covered by silver paste was located on metal substrate to remove a charge and to obtain out-diffusion on irradiated polar surface only. The sample temperature induced by ion radiation in used experimental conditions ranged from 600 to 800°C. The short treatment time allowed to achieve the inhomogeneity of conductivity in the bulk. In both cases sufficient increase of the surface conductivity from  $10^{-16}$ - $10^{-15} \Omega^{-1}$  in virgin LN up to  $10^{-12}$ - $10^{-10} \Omega^{-1}$  was obtained after annealing in vacuum and up to  $10^{-8}$ - $10^{-4} \Omega^{-1}$  after ion irradiation. This effect can be attributed to the lithium segregation corresponded to polaron type conductivity.

The spatial distribution of the bulk conductivity has been extracted from the surface conductivity values measured by two-probe method using repeated removal of surface layers (10-100  $\mu m$ ) by polishing. The electric field distribution in the bulk had been measured by optical interferometry due to linear electro-optical effect.

The bulk distribution of conductivity is strongly dependent on the treatment method. The vacuum annealing led to the slight inhomogeneity of conductivity in the crystal bulk that increases with the increasing of the treatment duration. Surface irradiation by  $Ar^+$  ions allows to control the spatial distribution of the bulk conductivity by variation of ions energy, flux and treatment duration.

The decrease of the conductivity leads to spatially inhomogeneous electric field, which overcomes the threshold value in the bulk only, thus resulting in polarization reversal with formation of CDWs. The experimentally measured spatial distribution of the electric field in the crystal bulk is in good correlation with conductivity measurements.

The polarization reversal was performed by application of the single field pulse using a cell with liquid electrolyte (saturated water solution of LiCl). Optical microscopy, piezoresponse force microscopy and confocal Raman microscopy were used to visualise domain structure [7].

The domain growth in the crystal bulk terminates in the regions with high conductivity (above  $10^{-6} \Omega^{-1}$ ) and the field exceeds the threshold value for domain nucleation needed for realization of polarization reversal in the crystal bulk only. The geometry of CDWs appeared in the vicinity of  $Z^+$  and  $Z^-$  polar surfaces differed significantly. The domains with CDWs near the  $Z^-$  polar surface represented mostly Y-oriented chains with average period about 2  $\mu m$ . The oriented chain growth can be attributed to anisotropy of the bulk conductivity along

Y crystallographic direction in CLN. The CDWs in the vicinity of  $Z^+$  surface demonstrated quasi-periodic structure with an average period about 6  $\mu\text{m}$ . The isolated domains with irregular hexagonal shape were obtained after partial polarization reversal in ion irradiated CLN. The analysis of the images obtained by Confocal Raman microscopy at various depth revealed the domain shrinkage near the polar surfaces and their widening in the bulk. Similar effect has been observed earlier in LN crystals after implantation by  $\text{Ar}^+$  ions [3].

It was demonstrated also that the longer ion irradiation of  $\text{MgO:LN}$  allowed to modify almost the whole crystal bulk led to growth of domains with CDWs in thin layer near  $Z^-$  polar surface.

The proposed technique of the polarization reversal after vacuum heating allowed to produce the stable quasi-periodic domain patterns with CDWs with controlled geometrical parameters. This effect can be used efficiently as for investigation of CDWs properties so for the application in domain engineering. The tailored stable CDWs with proper geometry and reproducible properties important for application in various ferroelectrics can be considered as a new stage of the domain wall engineering. The interest to creation of the CDWs in ferroelectrics is stimulated by possibility to enhance the piezoelectric properties and to create a high-density ferroelectric memory.

1. T. Volk, M. Wöhlecke, *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* / Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
2. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 199.
3. V.Ya. Shur, D.O. Alikin, A.V. Ievlev, M.A. Dolbilov, M.F. Sarmanova, N.V. Gavrilov, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 59 (2012) 1934.
4. E. Schreck, K. Dransfeld, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* 44 (1987) 265.
5. M. Lu, B.N. Makarenko, Y.Z. Hu, J.W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 2873.
6. V.I. Pryakhina, D.O. Alikin, I.S. Palitsin, S.A. Negashev, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* 476 (2015) 109.
7. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 066802.

**РАСТВОРЕНИЕ И НУКЛЕАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ В ИОННО-  
ОБЛУЧЕННЫХ СПЛАВАХ**  
**DISSOLUTION AND NUCLEATION OF DISPERSE PRECIPITATEION AN ION-  
IRRADIATED ALLOYS**

В.И. Псарев, Л.А. Пархоменко

V.I. Psarev, L.A. Parkhomenko

*Запорожский национальный технический университет*

*69063, ул. Жуковского, 64, г. Запорожье, Украина, [dilap@zntu.edu.ua](mailto:dilap@zntu.edu.ua)*

The features of formation of a disperse precipitates in an ion-irradiated alloys has been analysis taking into a count dissolution and nucleation of disperse particles. The calculation performed has reverted the physical nature of the phenomena corresponding in the phase transition in both homogeneous and heterogeneous regimes. The results of the calculation are in good agreement with the experienced data.

Растворение и зародышеобразование выделений дисперсной фазы в сплавах, протекающих по разным механизмам, можно отнести к структурно зависящим и обращаемым процессам. Их особенности наиболее четко проявляются при радиационном облучении, ионной имплантации или же, например, при эффекте возврата в стареющих сплавах.

Применение радиоактивного воздействия ( $\gamma$  – излучения, ионного и нейтронного, электронного и др.) приводит к искажению и образованию нарушений в кристаллической структуре сплавов. В той же мере это о тносится и к межфазной границе матричная фаза + выделение. Через нее происходит обращение энергетического потока: при растворении направленного от матричной фазы к выделению, а при его зарождении, наоборот, – к поглощающей тепло кристаллизации матричной фазе. Эти положения необходимо учитывать при анализе нуклеации дисперсных выделений в сплавах, а также – обращаемость структурных, динамических и энергетических изменений на межфазной границе.

Рассмотрению указанных вопросов в такой постановке посвящена настоящая работа.

### Растворение выделений

Характеристикой системы выделений, задаваемой на размерном участке от наименьшего размера  $r_0$  до наибольшего  $r_g$ , является их общая и индивидуальная растворимость. Ее температурное изменение, применительно ко всей дисперсной фазе выражается формулой [1]:

$$x = x_s \exp \left[ y \left( \frac{T_s}{T} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где  $x$  и  $x_s$  – растворимости при температурах  $T$  и  $T_s$ , соответственно;  $y = a + bT + cT^2$ , коэффициенты растворимости  $a$ ,  $b$  и  $c$  определяются межфазной поверхностной энергией  $\sigma$  и термическим расширением на межфазной границе матричной фазы  $\beta$  [1, 2]. Трем типам жидких и твердых растворов соответствуют знаковые значения: ( $a > 0$ ,  $b < 0$ ,  $c > 0$ ); ( $a < 0$ ,  $b > 0$ ,  $c < 0$ ); ( $a < 0$ ,  $b < 0$ ,  $c > 0$ ). Они определяют форму и математическое строение кривых растворимости и являются следствием структурно – функционального состояния межфазной границы.

Экспериментальные ( $x$ ) и рассчитанные с помощью (1) ( $x_p$ ) значения растворимости магния в алюминии и меди в серебре в зависимости от температуры при нормальном давлении

Твердый раствор Mg в Al [5] $x_s=18,9$ , ат. % Mg; $T_s=723$ K [5]				Твердый раствор Cu в Ag [5] $x_s=14,1$ , ат. % Cu; $T_s=1052$ K [5]			
$T$ , K	$x$ , ат. %	$-y$	$x_p$ , ат. %	$T$ , K	$x_p$ , ат. %	$-y$	$x$ , ат. %
353	-	2,114	2,062	373	0,30	2,115	0,298
373	2,1	2,343	2,098	473	0,35	3,019	0,353
423	2,6	2,828	2,544	573	0,7	3,592	0,636
473	3,4	3,188	3,506	673	1,2	4,375	1,324
523	4,9	3,423	5,106	773	3,0	4,289	2,784
573	7,4	3,533	7,496	873	5,5	4,589	5,503
623	10,9	3,518	10,746	973	9,5	4,865	9,798
673	14,7	3,378	14,706	1023	11,9	5,983	12,460
723	18,9	3,113	18,9	1052	14,1	4,258	14,10
$y_p = 5,22 - 2,96 \cdot 10^{-2} T + 2,50 \cdot 10^{-5} T^2$ $\beta = 7,45 \cdot 10^{-4} K^{-1}$				$y_p = 2,98 - 1,74 \cdot 10^{-2} T + 1,0 \cdot 10^{-5} T^2$ $\beta = 6,46 \cdot 10^{-4} K^{-1}$			

В приведенной таблице показано, что теоретические кривые температурного изменения растворимости  $x_p=f(T)$  воспроизводят экспериментальные  $x=f(T)$  с высокой точностью. Экспериментальные значения величины  $\beta$  [3] на два порядка превосходят величину объемного коэффициента термического расширения матричной фазы ( $\beta_0 \approx 10^{-6} K^{-1}$ ).

Согласно формуле Грюнайзена [4]

$$\beta = \chi \gamma C_v V^{-1}, \quad (2)$$

где  $\chi$  – коэффициент сжимаемости со стороны матричной фазы на межфазной границе;  $\gamma$  – постоянная;  $C_v$  – уплотнение теплоемкости;  $V$  – молярный объем. Значительное увеличение сжимаемости  $\chi$  указывает на сильное проявление ангармонизма колебательного движения атомов на межфазной границе. Этот фактор способен изменять структуру в матричной фазе, растворимость и зарождение центров кристаллизации [6]. Внешнее воздействие, например, ионное облучение, может только способствовать этому.

### Зародышеобразование выделений

Функция плотности распределения зародышей по размерам  $\varphi(u)$ , где  $u = r/r_k$ ,  $r_k$  – критический радиус, может служить характеристикой их формирования в матричной фазе. Соответствующую скорость  $v(u)$  можно определить из системы уравнений [7]

$$v(u) = \frac{v_k(t)}{\varphi(u)} \left[ (v-1) \int \varphi(u) du + u \varphi(u) \right] \quad (3)$$

$$v_k(t) \frac{dr}{dt} = v(u) \frac{dr_k}{dt}. \quad (4)$$

Скорость  $v_k(t)$  существенно зависит от  $r_k(t)$  и определяет изменение размера выделений в их множестве. Например, для распределения с

$$v_k(t) = 0,25, \quad v = 4, \quad u_g = \frac{r_g}{r_k} = 2 \quad [8]$$

$$\varphi_1(u) = Cu(2-u)^{-5} \exp\left(-\frac{6}{2-u}\right). \quad (5)$$

Соответствующая  $\varphi_1(u)$  обращенная функция плотности распределения центров кристаллизации

$$\varphi_2(u) = C(2-u)u^{-5} \exp\left(-\frac{6}{u}\right). \quad (6)$$

Решение получим с учетом первообразных:

$$\text{функции (5): } \int \varphi_1(u) du = -(v-1)^{-1} \frac{(2-u)^2}{u} \varphi_1(u)$$

и обращенной функции (6):  $\int \varphi_2(u) du = (v-1)^{-1} \frac{u^2}{2-u} \varphi_2(u)$ . После подстановки в (3) и

$$(4) \text{ получим: } v_1(u) = \frac{r-r_k}{r} \text{ и } v_2(u) = v_k(t) \frac{r_g r}{r_k(r_g-r)}, \text{ где } r_g - \text{верхняя граница размеров}$$

выделений. Уравнение их размерного движения получим, подставив  $v_2(u)$  в (4), в таком виде:

$$\frac{d \ln r}{dt} = \frac{d \ln r_k}{dt} \cdot \frac{r_g}{r_g - r}. \quad (7)$$

Видим, вероятность зародышеобразования выделений равна произведению вероятностей их формирования и роста (путем атомной самосборки). При этом первоначально возникшие центры кристаллизации имеют возможность быстро расти, автокаталитически инициируя возникновение в матричной фазе других зародышей. Однако рост последних может быть заторможен, как только достигается условие:  $r_k = \text{const}$  и  $\frac{dr_k}{dt} = 0$ . В результате формируется унимодальное распределение выделений по размерам с положительной асимметрией, что и наблюдается экспериментально. Ее расшифровка (считывание) может дать очень важную информацию о протекании процессов образования, роста и растворения дисперсных выделений в ионно – облученных материалах. При этом могут быть раскрыты и другие особенности математического строения природных кривых плотности распределения (гистограмм).

[1] В.И. Псарев. Изв. вузов. Физика, **29**, 10, (1986) 40.

[2] В.И. Псарев. Термодинамика необратимых процессов. Сб. научных трудов. М.: «Наука», (1992) 189.

[3] В.И. Псарев. Изв. вузов. Физика, **32**, 9, (1989) 98.

[4] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, (1963).

[5] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургиздат, (1962).

[6] В.И. Псарев, Л.А. Пархоменко. Системный анализ фазодисперсных материалов. Saarbrucken (Германия). Lambert Acad. Pub. (2013).

[7] В.И. Псарев. Изв. вузов. Физика, **19**, 10, (1976) 54.

[8] C. Wagner, Zeitschr. für. Electrochem. Bd. 65, 7/8 (1961) 581.

**УМЕНЬШЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ ПОСЛЕ ИОННОГО  
РАСПЫЛЕНИЯ С ОДНОВРЕМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ  
DEFECTIVENESS REDUCTION OF THE NANOCRYSTALLINE COATINGS  
DEPOSITED ON THE POLYCRYSTALLINE SUBSTRATES AFTER  
PRELIMINARY ION SPUTTERING WITH SIMULTANEOUS DEPOSITION**

А.В. Рогов<sup>1</sup>, Ю.В. Капустин<sup>1</sup>, Ю.В., Мартыненко<sup>1,2</sup>  
A.V. Rogov<sup>1</sup>, Yu.V. Kapustin<sup>1</sup>, Yu.V. Martynenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва,  
E-mail: alex-rogov@yandex.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш.,  
д. 31, Москва

Two types of structural defects of Mo coatings deposited on the polished Mo polycrystalline substrates were found. Firstly small (~0.1 μm) crystallites with different orientations and sizes are formed on different substrate grains. Secondly many large (~1 μm) inclusions appear on the coating surface. Preliminary buffer layer created in regime of ion sputtering with simultaneous magnetron deposition allows to eliminate the both kind of defects. A theoretical model of the phenomena was developed.

Исследованы специфические дефекты Мо столбчатых нанокристаллитных отражающих покрытий [1] на Мо полированных поликристаллических подложках (нанокристаллитных зеркал) и методы их устранения. Использовались две методики очистки поверхности подложек перед напылением – распылением в полном катоде [2], и распылением с одновременным напылением материала подложки [3] в комбинированном разряде магнетрон - полый катод. Температура нагрева подложки ~450°C. Поперечный размер нанокристаллитов ~100 нм. Толщина покрытия ~1 мкм. На Рис. 1 представлена схема эксперимента.

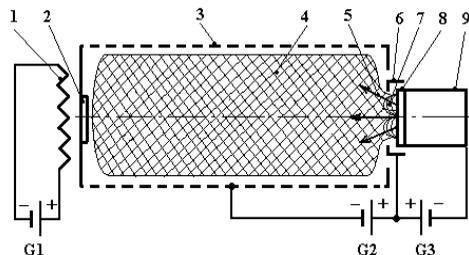


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – нагреватель, 2 – образец зеркала, 3 – цилиндрический полый катод, 4 – плазма разряда в полном катоде, 5 – поток расплывленного в магнетроне материала, 6 – анод, 7 – область локализации магнетронного разряда, 8 – катод магнетрона, 9 – корпус магнетрона. Блоки питания: G1 – нагревателя, G2 – полного катода, G3 – магнетрона

Исследование поверхности проводилось методом сканирующей электронной микроскопии.

При использовании технологии очистки подложек посредством ионного травления, на поверхности покрытия наблюдались участки с чётко очерченными границами различающиеся средним размером кристаллитов (Рис.2). Форма и размеры этих участков соответствуют границам зёрен (Рис.3) на поверхности поликристаллической подложки, которые проявляются только после полного удаления аморфно-дефектного слоя (АДС) [4], сформированного в процессе механической полировки.

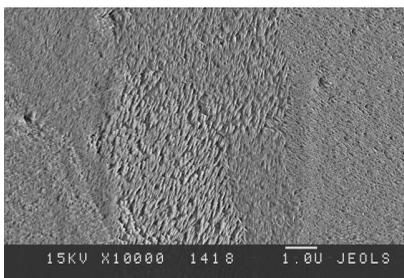


Рис. 2. Поверхность покрытия с участками кристаллитов различного размера. Размерный маркер – 1 мкм

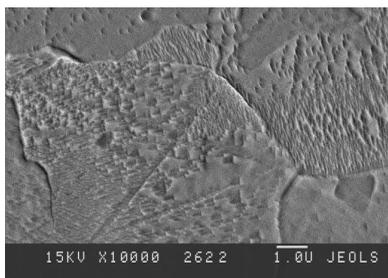


Рис. 3. Форма зёрен на поверхности подложки после распыления аморфно-дефектного слоя. Размерный маркер – 1 мкм

Также были обнаружены множественные дефекты в виде крупных кристаллических включений округлой формы, выступающих над поверхностью и имеющих характерный поперечный размер  $\sim 1$  мкм (Рис.4). Структура этих дефектов исследовалась на разломе покрытия и представлена на Рис. 5.

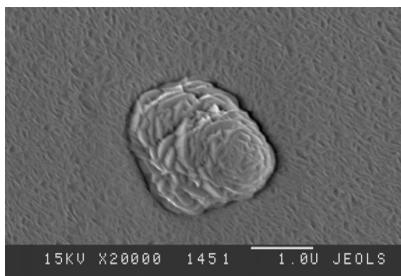


Рис. 4. Дефекты в виде крупных кристаллических включений (вид сверху). Размерный маркер 1 мкм

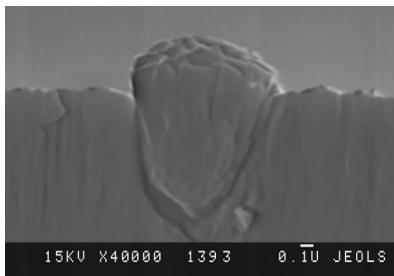


Рис. 5. Форма кристаллического включения на разломе покрытия. Размерный маркер 100 нм

Эти кристаллические образования имеют форму перевёрнутого конуса и выступают над поверхностью покрытия, то есть имеют аномально высокую скорость роста и состоят из разориентированных кристаллитов, растущих из точечного источника (затравки) на поверхности АДС (см. Рис. 5). Был проведён контрольный эксперимент с использованием Мо монокристаллических подложек с той же технологией полировки. При этом дефекты покрытий первого типа обнаружены не были, в то время как кристаллические включения имели такую же характерную форму и размер, как и при использовании поликристаллических подложек. Обнаружено, что рост таких кристаллических структур прекращается только при полном удалении АДС (в нашем случае  $\sim 200$  нм), однако при этом резко ухудшается оптическое качество поверхности.

Наличие об оих типов дефектов может быть объяснено неоднородностью структуры АДС, сформированного над разными зёрнами в процессе полировки. За счёт разной кристаллографической ориентации зёрен на поверхности, их механические свойства отличаются [5]. Абразивная обработка поверхности подложки на её разных участках при полировке производится в одинаковых условиях (характерный размер и твёрдость частиц абразива, давление полировального круга). Размер зёрен ( $\sim 10$  мкм, см. Рис.3)) много больше толщины АДС ( $\sim 200$  нм). Соответственно средний размер структурных элементов этого слоя над разными зёрнами, также будет различаться. Именно эти элементы являются зародышами при формировании кристаллитов покрытия наносимого на полированное зеркало. Как показывает теоретический анализ процесса роста покрытий в этих условиях, размер кристаллитов в столбчатом покрытии зависит от первоначального размера зародыша. Этим и определяется структурное различие нанокристаллитного покрытия сформированного над разными зёрнами при использовании поликристаллической подложки.

Разработана оригинальная методика устранения данных дефектов путём формирования буферного слоя при ионном травлении с одновременным магнетронным напылением в комбинированном разряде магнетрон – полый катод. И спользовался режим, когда скорости напыления и распыления были одинаковы при о обеспечении максимальной для используемого экспериментального оборудования интенсивности этих процессов. После такой предварительной обработки поверхности поликристаллической подложки перед напылением, структурных дефектов столбчатых покрытий обоих описанных выше типов более не наблюдалось.

На основании анализа теоретической модели процесса модификации поверхностного слоя, показано, что при одновременном напылении покрытия и его распылении размер формируемых кластеров ограничен сверху. На начальном этапе роста покрытия такие кластеры являются зародышами при формировании кристаллитов. Это происходит потому, что крупные кластеры разрушаются при ионном облучении быстрее, чем мелкие. То же самое происходит и с частицами АДС – в процессе обработки крупные частицы разрушаются. В результате образуется слой, состоящий из моноразмерных нанокристаллитов. Использование такого слоя в качестве буферного для последующего нанесения покрытия создает почти идеальные условия для формирования моноразмерных одинакового ориентированных кристаллитов покрытия.

Полученные данные применимы для улучшения качества Мо нанокристаллитных зеркал для оптических диагностик ИГЭР, а также для улучшения качества других наноструктурных функциональных покрытий на полированных поликристаллических подложках.

1. А.В.Рогов, К.Ю. Вуколов, ЖТФ, №4, 2006, том 76, вып. 4, стр. 109-112.
2. А.В. Рогов, А.А. Лозован, Поверхность, Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования, 2008, №5, стр. 1-5.
3. А.В. Рогов, М.Ю. Нагель, Ю.В. Мартыненко, ВАНТ Серия: Термоядерный синтез, 2013, том 36, вып. 2, стр. 19-24.
4. З.Ю. Готра, Технология микроэлектронных устройств. Справочник. М., Радио и связь, 1991, стр. 107.
5. О.И. Ильинская, В.Н. Хахин, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”, 2009, № 1, стр. 77-85.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРУЕМОЙ ПРИМЕСИ ПРИ ВЫСОКИХ ДОЗАХ ОБЛУЧЕНИЯ

### STUDY OF THE PROFILE OF DISTRIBUTION OF THE IMPLANTED IMPURITY AT HIGH IRRADIATION DOSES

М. К. Рузибаева, Б.Е. Умирзаков

M. K. Ruzibaeva, B. E. Umirzakov

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан

E-mail: [mavluda\\_r@mail.ru](mailto:mavluda_r@mail.ru)

Change of a distribution profile of the implanted impurity for a number of ion - target pairs: Cs - Ni, Na - Ni, N - Si, Ba - Si as the irradiation dose increases is investigated. Distribution profiles are theoretically calculated at doping by various doses of the implanted ions. It is shown that form of distribution tends to the stepped with increase of a dose.

Исследовано изменение профиля распределения имплантируемой примеси для ряда пар ион – мишень Cs – Ni, Na – Ni, N – Si, Ba – Si с увеличением дозы облучения. Теоретически рассчитаны профили распределения при легировании различными дозами ионов.

На рис.1 представлена эволюция профиля распределения Cs в Ni при увеличении дозы. Показано смещение начала распределения, связанное с распылением. При расчете релаксация проводилась к плотности Ni. Видно, что при больших дозах распределение получается почти постоянным в зоне ионного внедрения с резким спадом на границе.

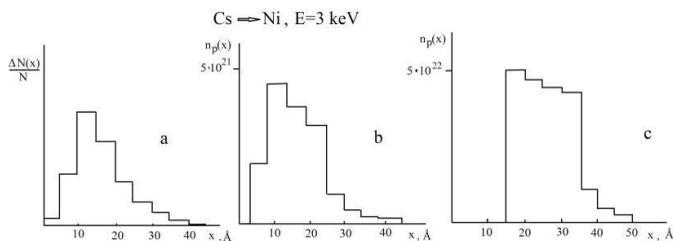


Рис.1 Эволюция профиля распределения Cs в Ni при увеличении дозы облучения: а-чистый, б- $\Phi=10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, в -  $\Phi=10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

При легировании кремния азотом, как показывают экспериментальные исследования состава поверхностных слоев, при больших дозах образуется соединение  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в котором средняя атомная плотность  $\bar{n}=0,0956 \text{ \AA}^{-3}$  (в  $\text{Si} - n_a=0,05 \text{ \AA}^{-3}$ ). Близкую к этому значению плотность при данном соотношении концентраций можно получить, если для  $\bar{n} (C_{\text{Si}}, C_{\text{N}})$  записать соотношение

$$\bar{n} = \frac{1}{C_{\text{Si}}^2 \omega_{\text{Si}} + C_{\text{N}}^2 \omega_{\text{N}}}$$

$$\omega_{\text{Si}} = \frac{1}{n_{\text{Si}}} \text{ и } \omega_{\text{N}} = \frac{1}{n_{\text{N}}} (n_{\text{Si}} \text{ и } n_{\text{N}} - \text{ атомные плотности в чистых материалах}).$$

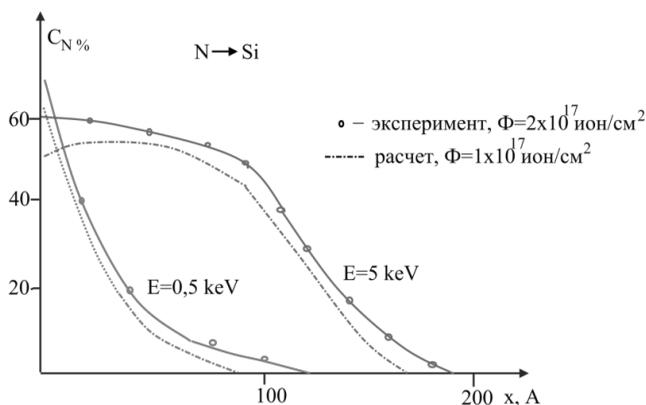


Рис. 2 Распределение азота в кремнии при высоких дозах легирования

Рассчитанные профили азота при  $\Phi=1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и экспериментальные точки, полученные после облучения азотом с  $E=0,5$  и  $5$  кэВ и дозой  $2 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приведены на рис.2. Экспериментальные данные получены методом послойного стравливания с одновременным оже-анализом состава поверхности. Стравливание производилось ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E=3$  кэВ, падающими под углом  $45^\circ$ . Точность определения толщины  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Заметим, что при низких энергиях облучения ионами азота не получается ступенчатого распределения при больших дозах облучения. Возможно, это связано с тем, что азот сверх стехиометрического состава  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не удерживается поверхностью и испаряется.

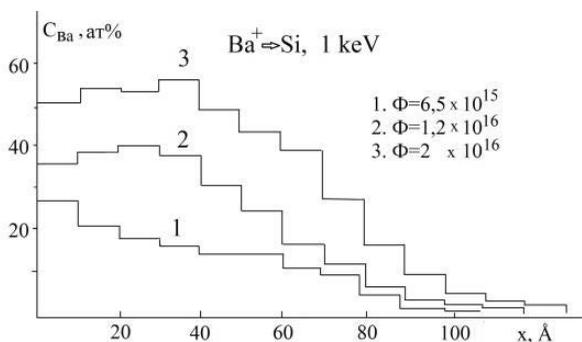


Рис.3 Распределение Ba в Si при легировании различными дозами ( $E=1\text{кэВ}$ ).

На рис.3 приведены профили распределения бария в кремнии при легировании различными дозами при энергии  $E=1\text{кэВ}$ . В этом случае с повышением дозы распределение стремится к ступенчатому.

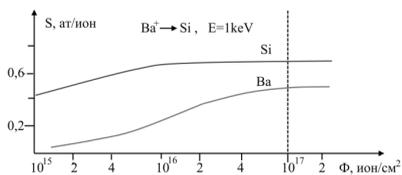


Рис.4 Зависимость от дозы парциальных коэффициентов распыления Si и Ba

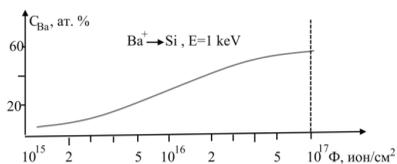


Рис.5 Зависимость от дозы атомной концентрации Ba в поверхностном слое Si

При высоких дозах облучения наступает насыщение: парциальные коэффициенты распыления и концентрация примеси в поверхностном слое больше не меняются (рис.4. и рис. 5).

**ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА, СОЗДАННАЯ ИМПЛАНТАЦИЕЙ  
ИОНОВ P<sup>+</sup> И B<sup>+</sup> В Si(111)  
THE THERMOSENSITIVE STRUCTURE CREATED BY IMPLANTATION IONIC  
P<sup>+</sup> AND B<sup>+</sup> IN Si (111)**

А.С. Рысбаев., Ж.Б. Хужаниязов., И.Р. Бекпулатов., Р.Ф. Файзуллаев, Ш.А.Талипова  
A.S. Rysbaev, J.B. Khujanliyazov, I.R. Bekpulatov, R.F. Fayzullayev, Sh.A. Talipova

*Ташкентский Государственный Технический Университет, Узбекистан,  
E-mail: [rysbaev@mail.ru](mailto:rysbaev@mail.ru)*

Work is devoted creation by a method of stage-by-stage implantation of ions P and B in different side of monocrystal Si (111) thermosensitive structures, possessing linear performance characteristic in area from 20 to 550K.

Одним из приоритетных направлений развития науки и техники является создание тонкоплёночных структур, обладающих высокой чувствительностью к различным внешним воздействиям, что позволяет создавать на их основе новые сенсорные системы.

Особая чувствительность свойств полупроводниковых материалов к наличию незначительных примесей, температуре, давлению, воздействию электромагнитного излучения и т. д. широко используется при создании различных типов датчиков. Термочувствительные элементы на основе кремния были получены в ряде работ [1-3]. Однако практически все датчики температуры, созданные на основе кремния имеют верхний предел измеряемой температуры (до 350-380 К) и обладают нелинейной температурной характеристикой.

Целью данной работы было получение термочувствительной структуры на основе Si(111), способной измерять более высокие температуры (до 550К), с линейной температурной характеристикой, путем создания p - i - n перехода имплантацией ионов P<sup>+</sup> и B<sup>+</sup> в разные стороны Si(111).

Для создания p-i-n – структур обычно используются следующие технологические методы: эпитаксиально-диффузионный, двухсторонне-эпитаксиальный и двухсторонне-диффузионный методы [4].

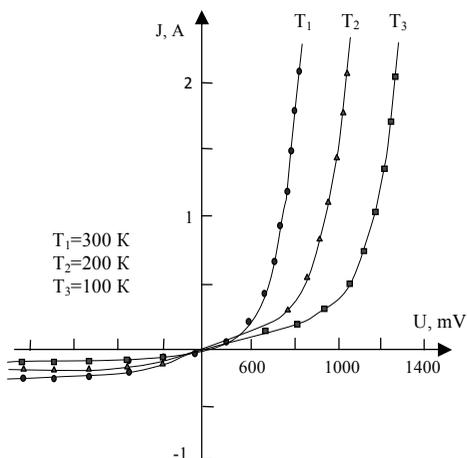
При изготовлении полупроводниковых приборов в зависимости от типа легирующей примеси и используемой технологии в структурах образуются различные дефекты, ухудшающие качество диодов и их пробойные характеристики. Кроме того, при использовании высокотемпературных технологий, какими являются эпитаксиальные и диффузионные технологии создания p-i-n – структур, возможна активация примесей исходного материала, например атомов Na, которые могут

создавать быстрые состояния, разнообразные ловушки [5], макроскопические флуктуации, ведущие к появлению хвостов плотности состояний [6], или же крупные неоднородности, во всяком случае при больших концентрациях порядка  $10^{13} \text{см}^{-2}$  [6,7]. Если волновые функции подобных состояний перекрываются, между ними становится возможным туннелирование. При высоких температурах возможно также тепловое возбуждение до края подвижности.

Эксперименты проводились с образцами Si(111)p - типа с удельным сопротивлением  $\rho=3000$  и  $6000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , с толщиной от 0,1 до 1мм. При этом наиболее хорошие характеристики были получены при использовании образцов Si с толщиной 0,1 мм. Исходные образцы Si(111) перед проведением ионной имплантации тщательно очищались термическим прогревом в два этапа: длительно при 1200 К и кратковременно при  $T=1500\text{К}$ . Имплантация ионов  $\text{P}^+$  и  $\text{B}^+$  проводилась на стандартной установке типа «Иона» при вакууме  $10^{-5}$  Па. Причем для получения равномерного распределения внедрённой примеси по глубине нами проводилась последовательная имплантация ионов с поэтапным уменьшением энергии. Ионы  $\text{P}^+$  имплантировались в Si(111) сначала с энергией  $E_0=80 \text{ кэВ}$  и дозой  $D=1,8\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , а затем с  $E_0=20 \text{ кэВ}$  и  $D=1,8\cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Ионы  $\text{B}^+$  имплантировались последовательно с энергией  $E_0=80 \text{ кэВ}$  и  $D=0,9\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , затем с  $E_0=25 \text{ кэВ}$  и  $D=3\cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и с  $E_0=10 \text{ кэВ}$  и  $D=1,8\cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . После каждого этапа имплантации проводился импульсный отжиг инфракрасным излучением с длиной волны  $\lambda=1 \text{ мкм}$ . Длительность ИК-излучения составляла ~несколько единиц микросекунд.

Выбранные режимы ионной имплантации и последующего отжига обеспечивали получение ступенчатого распределения атомов P и B, а также резкую границу раздела между примесной и базовой областью Si. Оценка концентрации электрически активных атомов методом ЭОС показывает, что  $N_P=10^{21} \text{ см}^{-3}$ , а  $N_B=2\cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичные результаты получаются, если после каждого этапа ионного легирования проводить отжиг импульсным лазерным излучением с плотностью энергии  $W=3 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  (длина волны  $\lambda=1,06 \text{ мкм}$ , длительность импульсов ~10 наносекунд). Т. е. в результате подобной ионной имплантации удаётся получить р-і-п - структуру с большой концентрацией электрически активных примесей и резкой границей между р-і и і-п областями Si. Отметим, что большая концентрация носителей в р и п - областях Si необходима также для того, чтобы сгладить температурную зависимость контактной области приборов на основе р-і-п - перехода. Исследование методом ДБЭ кристаллической структуры поверхностей Si(111) после проведения

указанной выше ионной имплантации и последующего отжига показало, что обе поверхности р-і-п- перехода имеют монокристаллическую структуру.



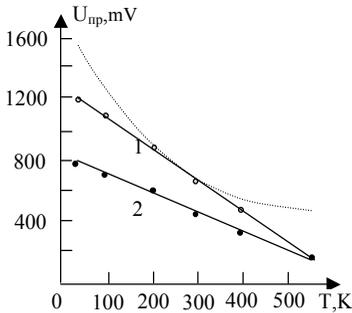
**Рис.1** Вольт – амперные характеристики р-і-п – диода, снятые при разных Т: 100, 200, 300 К

сначала осаждались атомы Ti, а затем Ni. Толщина пленок TiNi на поверхностях р-і-п- структуры составляла 100-200 Å.

На рис.1 приведены вольт–амперные характеристики полученного нами р-і-п- диода, снятые при разных температурах. Как видно из рисунка, ВАХ имеют традиционную форму, характерную для диодных структур и прямое падение напряжения на р-і-п- структуре зависит от температуры диода.

Изучение зависимости прямого падения напряжения  $U_{np}$  от температуры в процессе формирования р-і-п- структуры имплантацией ионов Р и В в Si с постепенным уменьшением энергии и дозы ионов и проведением импульсного отжига показало, что после проведения первого этапа ионной имплантации зависимость  $U_{np}=f(T)$  оказывается нелинейной. В результате проведения второго этапа ионной имплантации и отжига зависимость  $U_{np}=f(T)$  становится линейной в области низких температур  $\leq 250$  К (кривая 2), и после проведения третьего этапа ионной имплантации и отжига эта зависимость становится линейной во всем диапазоне изменения температуры.

Полученная нами, таким образом, р-і-п – структура представляет собой диод с дырочной проводимостью базовой і-области. Для изучения вольт-амперных характеристик р-і-п- диода, на обе поверхности кристалла наносились металлические контакты. Металлизация поверхности диода проводилась методом вакуумного осаждения атомов Ti и Ni на установке УВН -2М в условиях высокого вакуума при температуре подложки  $T=600$  К . При этом



**Рис.2** Зависимость прямого падения напряжения на *p-i-n* – переходе от температуры прогрева для Si(111) с удельным сопротивлением  $\rho = 6000$  Ом·см (кривая 1) и 3000 Ом·см (2)

Отметим, что приведенные на рис. 2. зависимости получены при пропускании через *p-i-n* – структуру тока  $I_p = 1\text{mA}$  и его подключении в цепь в режиме стабилизации тока ( $I_p = \text{const}$ ). Как видно из рис. 2, рабочая характеристика датчика также зависит от удельного сопротивления исходного кремния, т.е. определяется процессами в базовой области *p-i-n*- диода. С уменьшением  $\rho$  исходного кремния, чувствительность датчика несколько понижается.

Таким образом, приведенные выше технологические режимы ионной имплантации и импульсного ИК отжига являются

оптимальными для получения термодатчика, обладающего следующими параметрами:

- 1) диапазон измеряемых температур: от 20 до 500 К. Во всем диапазоне зависимость  $U_{пр} = f(T)$  – линейная;
- 2) температурная чувствительность составляет  $2,1 \text{ мВ} \cdot \text{K}^{-1}$ ;
- 3) ток питания от 100 мкА до 1 мА.

Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментального проекта Ф-2-31 РУз.

[1] Абдурахманов Б.М., Алиев Р. и др. Влияние атомов щелочных металлов на процессы переноса заряда в поликристаллическом кремнии. // Гелиотехника, 1998. № 4. С. 74-78.

[2] Abdurahmanov B.M., Drachuk I.V., Sopen V.I., Akbarov SH.K. Photoreceivers and solar cells on the basSi of silicon doped by deep impurities. // Uzbek journal of Physics. 2000. V. 2. № 1. P. 73-75.

[3] Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Тошев А.Р. Фотоприемник на основе сильнокомпенсированного кремния, легированного марганцем. // Гелиотехника, 2001. № 2. С. 2-11.

[4] Мирзабаев М.М., Расулов К., Комилов А., Юсупова Р.Д. Определение рекомбинационных параметров гетероструктур на основе системы GaAs-AlGaAs-кремневых фотопреобразователей. // Гелиотехника, 2000. № 1. С. 91.

[5] DiMaria D.J. Capture and release of electron and  $\text{Na}^+$  - related trapping sites in the  $\text{SiO}_2$  layer of metal-oxide-semiconductor structures at temperature between 77 K and 296 K. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 7251.

[6] Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем / Пер. под. Ред. Ю.В. Шармцева. – М.: Мир, 1985. – 415 с.

[7] Рысбаев А.С., Нормуродов М.Т., Насридинов С.С. О возможности получения термо – чувствительных структур имплантацией ионов в кремний // Радиотехника и электроника. 2001. Т. 46. № 9. С. 1148-1150.

**СПОСОБ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ**  
**WAY OF ADDITIONAL CLEARING OF A SURFACE OF MONOCRYSTALS  
OF SILICON**

А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, А.М. Рахимов

*Ташкентский Государственный Технический Университет, Узбекистан,  
E-mail: rysbaev@mail.ru*

In work it is informed on the way of additional clearing of a surface of monocrystals Si developed by authors, consisting in carrying out of implantation of ions Ba (or other alkaline elements) in preliminary cleared in ultrahigh vacuum by thermal warming up in a combination or without ionic etching and their subsequent removal by high-temperature thermal warming up.

Проблема получения атомарно чистой поверхности кремния является актуальной, как так результаты экспериментальных исследований и различных технологических операций, проводимых с целью создания приборных элементов на основе кремния всецело зависят от состояния исходной поверхности кремния.

Известны способы обработки поверхности образцов вне вакуума (*ex situ*), такие как механическая полировка, химическое травление, кипячение в органических растворителях, полоскание в деионизованной воде и т. д., и в вакууме (*in situ*), такие как: скол, прогрев, химическая обработка, ионное распыление. Скол в сверхвысоком вакууме является самым прямым способом получения свежей чистой поверхности кристалла. Однако он имеет ряд недостатков, в частности: сколотая поверхность не гладкая и характеризуется высокой плотностью ступеней [1].

Очистка поверхности кристаллов прогревом при температуре ниже температуры плавления образца приводит к перераспределению примесей в объеме образца или даже к их сегрегации на поверхность с последующим образованием очень прочных соединений. Ионное распыление, являясь эффективным методом очистки, разрушает структуру поверхности [2].

Целью данной работы является разработка способа дополнительной очистки (*in situ*) поверхности монокристаллов кремния Si(111).

Поставленная задача решается созданием на поверхности Si(111) и Si(100) геттерирующего слоя путем имплантации ионов  $Ba^+$  (или других щелочных элементов) с энергией  $E_0=0,5 - 1$ кэВ и с высокой дозой облучения  $D \approx 10^{16} + 10^{17}$  см<sup>-2</sup> в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов  $10^{-7}$  Па. В результате чего в

приповерхностной области кремния создается геттерирующий слой с высокой концентрацией в котором ~60% атомов Ва или щелочных элементов являясь химически активными, образуют соединения с атомами кремния и неконтролируемых примесей (O, N, S, C и др) и после прогрева при  $T=1500\text{K}$  в течении 60 – 120 секунд они испаряются из приповерхностной области Si(111).

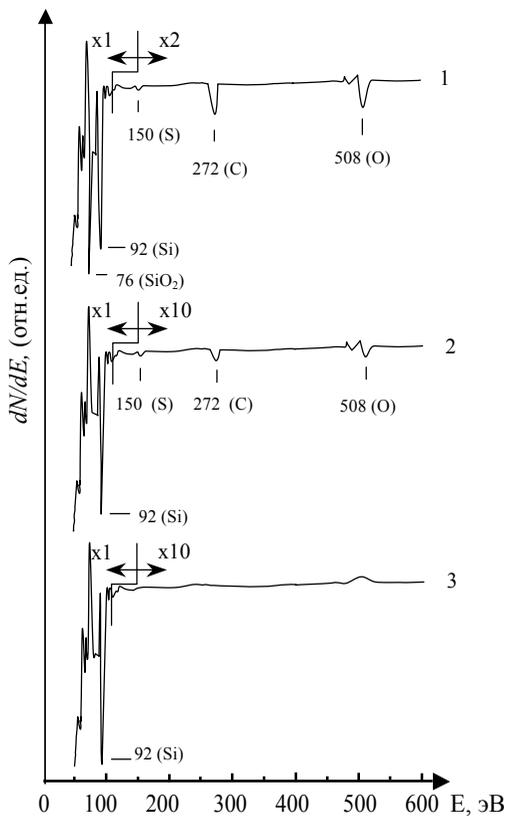


Рис. 1.

На рис. 1 приведены спектры оже-электронов для поверхности кремния, не подвергнутой термической очистке в вакууме (спектр 1), после проведения термической очистки в вакууме  $10^{-7}\text{Па}$  в два этапа: длительно (в течении 1 часа) при  $T=1000\text{K}$  и кратковременно (в течении 0,5-1 минуты) при  $T=1500\text{K}$  (спектр 2) и кремния подвергнутого очистке предлагаемым нами способом (спектр 3). Видно, что в

спектре исходного кремния до очистки имеются оже-пики: для окиси кремния  $\text{SiO}_2$  при  $E=76\text{эВ}$  с большой интенсивностью; пик кремния  $L_{2,3VV}$  при  $E=92\text{эВ}$ , пик серы S при  $E=150\text{эВ}$ , пик углерода C при  $E=272\text{эВ}$ , и пик кислорода O при  $E=508\text{эВ}$ . Проведение термической очистки в два этапа приводит к исчезновению окисной плёнки (пик при  $76\text{эВ}$  исчезает, рис.2), а интенсивность оже-пигов примесей S, C и O уменьшается в 10 и более раз. Предлагаемый нами способ очистки заключается в проведении имплантации ионов Ва (или щелочных элементов) в кремний, предварительно очищенный термическим прогревом в два этапа, с энергией  $E_0=1\text{кэВ}$  и дозой  $10^{16}$ - $10^{17}\text{см}^{-2}$  и последующем термическом прогреве при  $1500\text{К}$  в течении 1-2 минуты. Как видно из спектра 3, такая обработка позволяет практически полностью очистить поверхность Si(111) от примесей.



Рис.2. Картины ДМЭ, снятые: после очистки Si(111) термическим прогревом в два этапа – а; после термического прогрева при  $T=1500\text{К}$  Si(111), имплантированного ионами  $\text{Ba}^+$  с энергией  $E_0=1\text{кэВ}$  и дозой облучения  $D=10^{17}\text{см}^{-2}$  –б.

Кроме того картина дифракции медленных электронов (ДМЭ) снятая с поверхности Si(111) подвергнутой очистке предлагаемым нами способом оказывается более контрастной (рис. 2,б), чем картина ДМЭ от поверхности Si(111) подвергнутой термической очистке в высоком вакууме (рис. 2,а). Т.е. предлагаемый способ дополнительной очистки позволяет не только получить чистую поверхность Si(111), но и существенно улучшить её кристаллической совершенство.

Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментального проекта Ф-2-31 РУз.

1. Оура К., Лифшиц Г.В., Саранин А.А., Зотов. А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. – М.: Наука. 2006. С.52-56.
2. И. А. Малышева. Технология производства микроэлектронных устройств. –М: Энергия. 1980. С. 74-75.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА НА  
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОФИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ P  
И B, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В Si(111)**

**INFLUENCE THERMAL AND LASER ANNEALING ON SUPERFICIAL  
PROPERTIES AND PROFILES OF DISTRIBUTION OF ATOMS P AND B,  
IMPLANTED IN Si (111)**

А.С. Рысбаев, Ж.Б. Хужаниязов, И.Р. Бекпулатов, Р.Ф. Файзуллаев  
*Ташкентский Государственный Технический Университет, Узбекистан,*  
*E-mail: [rysbaev@mail.ru](mailto:rysbaev@mail.ru)*

In given article results of research of influence thermal and laser annealing on profiles of distribution of atoms P and B in Si (111), implanted with various energy and an inspiration dose are resulted. It is shown, that as a result of implantation of ions with the big dose and carrying out thermal and laser annealing in near-surface areas Si (111) it is possible to receive practically uniform distribution of atoms of an impurity.

В последнее десятилетие наноматериалам уделяется особое внимание со стороны исследователей практически всех специальностей [1]. Одним из способов создания наноразмерных плёнок в приповерхностной области полупроводников является ионная имплантация [2]. Свойства тонких плёнок определяются элементным, химическим составом и характером распределения внедренной примеси по глубине исходного материала.

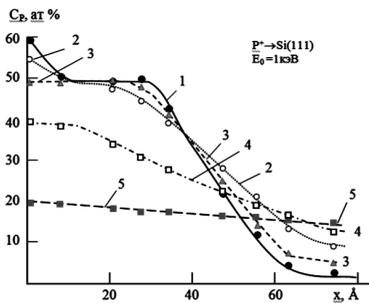
Целью данной работы является исследование влияния термического отжига, инфракрасного и лазерного излучения на профили распределения атомов P и B, имплантированных в Si(111) с различной энергией и дозой облучения.

Профили распределения атомов нами были получены с помощью послойного травливания поверхностного слоя пучком ионов  $Ag^+$  с энергией 1,5 кэВ. Оценка концентрации атомов проводилась методом количественной оже – спектроскопии с матричными поправками [3]. Проведенные нами эксперименты показали, что в результате имплантации ионов P и B в Si(111) с большой дозой  $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в приповерхностной области, толщина которой зависит от энергии имплантируемых ионов, образуется слой с практически равномерным распределением атомов примеси, часть из которых образует химическое соединение с атомами кремния. Однако в процессе ионной имплантации, наряду с накоплением примеси происходит образование различных дефектов и ионно – имплантированный слой становится аморфным [4]. Поэтому для получения слоев с определенными стабильными свойствами и залечивания дефектов требуется послеимплантационный отжиг. Послеимплантационный отжиг дефектов обычно осуществляется термическим прогревом, инфракрасным

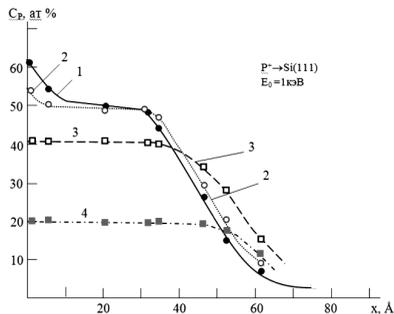
(ИК) излучением или лазерным излучением. Последние два способа обладают рядом преимуществ по сравнению с термическим отжигом, которые заключаются в локальности термического воздействия излучения, возможности проведения импульсного отжига и в отсутствии влияния теплового поля на температуру окружающих элементов прибора. Отжиг ионно – имплантированных образцов нами проводился в высоком вакууме ( $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$  Па). Для более точного снятия профилей распределения Р и В по глубине использован, разработанный авторами, способ оценки концентрации атомов в данном слое, исключающий усреднение оже-сигнала от соседних монослоев. Суть способа заключается в вычитании интенсивности оже-сигнала, полученного от  $n+1$  слоя, интенсивности оже-сигнала, полученного от  $n-1$  слоя. На рис. 1. показано, как меняется концентрационный профиль распределения атомов  $P^+$ , имплантированных в Si с энергией  $E_0=1\text{кэВ}$  и дозой  $D=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  после термического прогрева при различных температурах. Как видно из рисунка, прогрев ионно – имплантированного Si при  $T=600 \text{ К}$  приводит к снижению концентрации фосфора  $C_p$  на поверхности до 55 ат %, что вероятно связано с десорбцией атомов фосфора. В то же время при данной температуре прогрева лишь небольшая часть  $5 \div 8$  ат % атомов  $P$  диффундирует в объем кремния. После кратковременного прогрева при  $T=1000 \text{ К}$  в приповерхностной области толщиной  $x \sim 30 \text{ \AA}$  концентрация  $P$  составляет  $\approx 50$  ат %, что соответствует образованию фосфида кремния  $\text{SiP}$  с монокристаллической структурой. При  $T > 1000 \text{ К}$  наблюдается интенсивная диффузия атомов  $P$  вглубь образца, что приводит к увеличению ширины переходного слоя. При  $T=1200\text{К}+1300\text{К}$  наряду с диффузией наблюдается разрыв химической связи между атомами Si и  $P$  и десорбция последнего из поверхностной области, прогрев при  $T=1350 \text{ К}$  приводит к полной электрической активации атомов  $P$ . Нами также были сняты профили распределения атомов  $P$ , имплантированных в Si(111) с  $E_0=1 \text{ кэВ}$ , после проведения импульсного лазерного отжига с длиной волны  $\lambda=1,06 \text{ нм}$  и длительностью импульсов  $\sim 10 \text{ нс}$  с различной плотностью энергии  $W$ , Дж·см<sup>-2</sup>: 0 – кривая 1; 1,0 (2); 2,5 (3) и 4 (4) (рис. 2).

Импульсный лазерный отжиг с  $W \leq 1,0 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  позволяет получить практически ступенчатое распределение атомов  $P$ . При этом в приповерхностной области толщиной  $35\text{--}40 \text{ \AA}$  образуется соединение  $\text{SiP}$ . Увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к разложению соединения  $\text{SiP}$  и снижению концентрации до 40 ат % (при  $W=2,5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и до 20 ат % (после отжига при  $W=4 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Импульсный лазерный отжиг Si(111), имплантированного ионами  $B^+$  при  $W=1,0 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ , также как и

в случае  $P^+$  позволяет получить гетероструктурный переход  $SiB_3-Si$  с достаточно резкой границей раздела. Для разложения химического соединения  $SiB_3$  и полной электрической активации оставшихся атомов бора необходим термический прогрев при  $T=1200K$  или лазерный отжиг с  $W=3 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . Отметим, что после лазерного отжига ионно – имплантированных образцов образуется переход  $n^- - p$  в случае имплантации  $P$  и  $p^{++} - p$  в случае имплантации  $B$ .

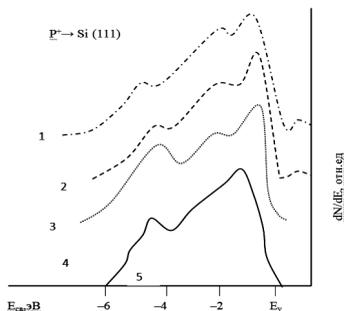


**Рис.1.** Концентрационные профили распределения атомов  $P$ , имплантированных в  $Si(111)$  с  $E_0=1 \text{ кэВ}$ , полученные после кратковременного термического отжига при разных  $T, K$ : 300 (кривая 1); 600 (2); 1000 (3); 1200 (4) и 1300 (5).



**Рис.2.** Концентрационные профили распределения атомов  $P$ , имплантированных в  $Si(111)$  с  $E_0=1 \text{ кэВ}$ , полученные после импульсного лазерного отжига с различной плотностью энергии  $W, \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ : 0 (кривая 1); 1,0 (2); 2,5 (3) и 4 (4).

На рис.3 приведены спектры фотоэлектронов (ФЭС) для  $Si(111)$ , имплантированного ионами  $P^+$  с  $E_0=1\text{кэВ}$ , снятые после термического прогрева при различных  $T, K$ : 300 (кривая 1); 900 – 2; 1000 – 3 и 1550 – 4. Видно, что термический прогрев ионно – имплантированного  $Si$  приводит к существенному изменению спектра ФЭС, изменяется интенсивность и форма отдельных максимумов, наблюдается уменьшение ширины спектра, появляются новые максимумы. Так, прогрев при  $T=900K$  приводит к увеличению интенсивности и смещению в область больших энергий максимума при  $E_{св}= -0,6 \text{ эВ}$ , что позволяет приписать его к соединению  $SiP$ . Уменьшение интенсивности пика при  $E_{св}= +0,8 \text{ эВ}$ , очевидно, связано с уменьшением концентрации несвязанных атомов  $P$  за счёт их частичной десорбции и образования связей  $Si - P$ . Спектр 3 (рис.3), полученный после отжига при  $T=1000K$  отражает плотность состояний валентных электронов фосфида кремния. При данной температуре пик при  $E_{св}= +0,8 \text{ эВ}$ , связанный с примесной подзоной исчезает, что свидетельствует об отсутствии несвязанных атомов  $P$ .



**Рис.3.** Спектры ФЭС для Si(111), имплантированного ионами  $P^+$  с  $E_0=1$  кэВ, снятые после термического прогрева при разных Т,К: 300 (кривая1); 900(2); 1000 (3); 1200(4) и 1550 (5).

**Таблица 1.** Значения электронно-энергетических параметров Si, имплантированного ионами P и B, полученные после различных режимов последующего термического отжига

Параметры	$P^+ \rightarrow Si(111)$					$B^+ \rightarrow Si(111)$				
	300	900	1000	1300	1550	300	600	900	1300	1550
$e\varphi$ , эВ	3,1	3,2	3,5	4,5	4,7	3,6	4,0	4,7	4,7	4,7
$E_g$ , эВ	0,8	1,0	1,45	1,2	1,1	0,9	1,1	1,3	1,2	1,1
$\Phi$ , эВ	3,8	4,2	4,9	5,0	5,1	3,8	4,2	4,8	5,0	5,1
$\chi$ , эВ	3,0	3,2	3,45	3,8	4,0	2,9	3,1	3,5	3,8	4,0

Как видно из приведенной табл.1, послеимплантационный термический отжиг приводит к изменению параметров энергетических зон ионно – имплантированных образцов кремния. В случае Si(111), имплантированного ионами P прогрев до 1000K приводит к образованию соединения SiP, а в случае прогрева при  $T = 900K$  Si(111), имплантированного ионами B образуется соединение  $SiB_3$ . Последующий прогрев образцов при более высоких температурах приводит к разложению указанных соединений и десорбции примесных атомов в вакуум, что сопровождается приближением значений зонно-энергетических параметров к соответствующим значениям параметров чистого кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фундаментального гранта Ф-2-31 РУз.

1. [www.science-direct.com](http://www.science-direct.com).
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов – М.: Комкнига, 2006. – 592с.
3. Ташатов А.К. Исследование структуры и свойств тонких гетероструктурных плёнок, созданных методами эпитаксии и ионной имплантации // Диссертация на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Ташкент-2005 г.
4. A. S. Rysbaev, J. B. Khujaniyazov, A. M. Rakhimov, I. R. Bekpulatov. Formation of Nanosize Silicides Films on the Si(111) and Si(100) Surfaces by Low\_Energy Ion Implantation. // *Technical Physics*, 2014, Vol. 59, №. 10, pp. 1526–1530.

## SB (111): SURFACE EVOLUTION UNDER ION ETCHING

A.A. Smirnov<sup>\*</sup>, S.I. Bozhko<sup>#</sup>, A.M. Ionov<sup>#</sup>, S.G. Protasova<sup>#</sup>, S.V. Chekmazov<sup>#</sup>, A.A. Kapustin<sup>#</sup>

<sup>\*</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Russia, smirnov@issp.ac.ru;*

<sup>#</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Russia*

Due to a strong spin-orbit interaction (SOI), the surface states of Sb (111) similar to those for topological insulators (TI) system. Currently, Sb is used as a base for the construction of TI [1, 2]. The surface states are protected by time-reversal symmetry and energy dispersion is a linear function of momentum. Defects in the crystal structure can lead to break of time-reversal symmetry and change of the surface states. It is the primary reason to study defects of crystal structure of Sb and their effect on the dispersion of surface states.

Sb has a rhombohedral crystal structure, which can be described in terms of a small deformation of a simple cubic lattice. The planes (111) through one are shifted along the  $C_3$  followed by small nonuniform deformation [3]. The deformations are due to Piersl transition. Since the lattice parameter of Sb is  $a = 4.3 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , interplanar distances are  $d_1 = 1.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$  [4]. Experimentally it was established that the Sb single crystals cleaves along (111) between the surfaces.

Photo of cleaved Sb (111) surface is shown in Figure 1a. The cleavage surface consists of large flat areas up to 3 mm in size. Fig.1b demonstrates typical STM image of the surface. The surface consists of a large atomically flat terraces separated by step edges. Fig. 1c shows a cross-section of the surface along the red line, which reveal a step with height of a single bilayer ( $3.9 \text{ \AA}$ ).

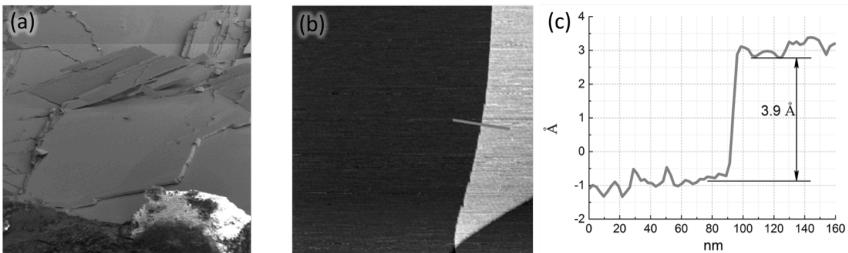


Fig.1: (a) Image of the surface Sb (111) obtained with an optical microscope; 4mm x 4mm. (b) STM image of the Sb (111). 710nm x 710 nm. ( $T = 300\text{K}$ ,  $V_b = 100 \text{ mV}$ ,  $I_t = 100\text{pA}$ ). (c) The cross section of the STM image of the surface Sb (111) along the red line.

Etching the surface Sb (111) using Ar<sup>+</sup> ions is a common way to create defects both in a bulk and at the surface of the crystal. Ion etching of Sb (111) at room temperature reveals anomalous behavior of surface crystal structure. STM studies show that etching led to significant changes in the topology of the surface (fig. 2a). The etched surface consists of a number of flat terraces that is confirmed by histogram of the height distribution presented in fig. 2b.

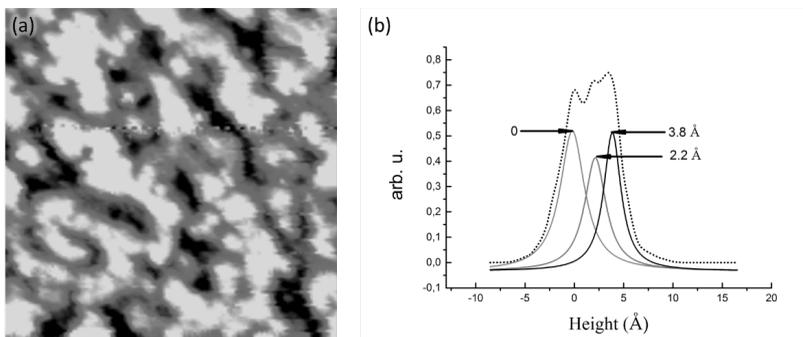


Fig. 2: (a) 50 nm x 50 nm STM-image. ( $T = 300\text{K}$ ,  $V_b = 600\text{ mV}$ ,  $I_t = 100\text{pA}$ ); (b) PDF of heights for large area STM-image of etched Sb (111) surface.

Indeed, the height distribution curve can be fitted by three peaks localized at 0, 2.2 and 3.8 Å in a good agreement with the layered crystal structure of Sb. Where a base layer (corresponds to peak localized at 0nm) cover about 40% of the surface. The bilayer (peak at 3.8 Å in the histogram) being placed on a top of base layer cover about 30% of the surface. Peak at 2.2 Å indicates that etching also resulted in a formation of areas one monolayer in thick. Their area covers 30% of the surface.

Investigation of the surface by the LEED demonstrates that ion etching of the surface resulted in broadening of LEED spots. It means that terrace size depends on ion etching time. Fig. 3a demonstrates average width of terraces as a function of ion etching time obtained. Horizontal asymptote on this graph shows that ion etching results in the formation of flat terraces of 17 Å in size and increasing of exposure time do not lead to terraces width getting smaller.

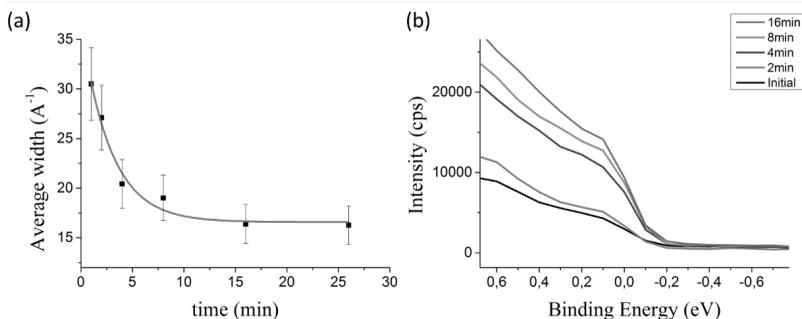


Fig. 3: (a) Dependence of average width of terraces on etching time; (b) UPS of Sb (111) valence band. Black color corresponds to PE spectrum of initial surface, red color – surface etched for 2 minutes, blue – 4 minutes, purple – 8 minutes, green – 16 minutes.

Electronic structure of Sb (111) surface states was investigated by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS). He(I) photoelectron (PE) spectra were measured with KRATOS AXIS ULTRA DLD. Evolution of the UPS spectrum in a vicinity of Fermi energy Fig. 4b reveals strong dependence of Density of States (DOS) at Fermi level on time of the ion etching. Furthermore, increase of ion etching time resulted in more pronounced photoelectron spectroscopy (PES) signal, i.e. in increase of DOS at Fermi level (fig. 3b).

It has been established [5] that Sb (111) in the sense of the electronic states spectrum genesis is Peierls insulator, i.e. Peierls transition explained by the displacement of layers normal to the plane (111) with formation of bilayers. We can assume that a break of the structure of bilayer lead to a change in the spectrum of electronic states: the proportion of insulating states will be reduced and the percentage of the metallic state increase.

- [1] K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 046411.
- [2] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, Science 323 (2009) 919.
- [3] S.N. Molotkov, V.V Tatarskij, Soviet. Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces 5 (1988) 17-27.
- [4] PengFei Zhang, Zheng Liu, Wenhui Duan, Phys. Rev. B 85 (2012) 201410.
- [5] S.N. Molotkov, T. A. Potapova, JETP letters 97 (2013) 384 – 391.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ПО ГЛУБИНЕ В МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

### INVESTIGATION OF THE DISTRIBUTION PROFILE OF ATOMS IN DEPTH OF THE MULTILAYERS SYSTEM ON THE SILISIUM

Б.Е. Умирзаков<sup>1</sup>, С.Ж. Ниматов<sup>1</sup>, Х.Х. Болтаев<sup>1</sup>, Б.Д. Донаев<sup>2</sup>  
B.E. Umirzakov<sup>1</sup>, S.J. Nimatov<sup>1</sup>, H.H. Boltayev<sup>1</sup>, B.D. Donaev<sup>2</sup>

*ТаШГТУ, Университетская 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: [fitmet@mail.ru](mailto:fitmet@mail.ru)  
КИЭИ, ул. А. Навои 34, Карши, Узбекистан*

In this paper the results of the study of the depth profile distribution of atoms in  $\text{CoSi}_2\text{-CaF}_2\text{-Si}$  multilayer systems used in electronic instrumentation by use of the Auger electron spectroscopy are presented. It is shown that the depth profile of oxygen distribution has the maximum at the interface between the layers, which, apparently, is connected with the defectiveness of the transition region, which can be the drain for impurity atoms.

Многослойные системы на основе полупроводниковых материалов перспективны при разработке радиотехнических приборов и оборудования нового поколения, которые позволяют существенно уменьшить энергопотребление, габаритные размеры и вес, при этом не снижая их технические характеристики. В создании нанопленочных многослойных МДП и ПДП гетероструктур часто используются системы типа  $\text{CoSi}_2\text{-CaF}_2\text{-Si}$  [1-2]. Структура, состав, оптические и электронные свойства этих пленок в отдельности и в совокупности в настоящее время изучены хорошо [3-5]. Однако, профили распределения примесных атомов (О, С и др.) по глубине и их влияние на свойства пленок изучены недостаточно.

Целью данной работы является изучение структуры и профиля распределения примесных атомов по глубине многослойной системы  $\text{CoSi}_2\text{-CaF}_2\text{-Si}$ .

В данной работе состав определяется оже-электронной спектроскопией, кристалличность и степень его совершенства методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Для исследования электронной структуры и других свойств, применялись методы спектроскопии упруго отраженных электронов (СУОЭ), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС). Все эти методы собраны и комбинированы в одном и том же сверхвысоковакуумном экспериментальном приборе, где также производится ионная имплантация, напыление и отжиг. Для определения

концентрационных профилей распределения атомов по глубине применялся метод ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами  $\text{Ag}^+$ .

Пленки  $\text{CaF}_2$  выращены на поверхности монокристаллического кремния, а пленки  $\text{CoSi}_2$  на поверхности  $\text{CaF}_2$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Исследования показали, что даже после многоступенчатой сверхвысоковакуумной очистки в этих пленках присутствуют чужеродные примеси, такие как: С, О, Са, К, Cl и Mn и др. При этом концентрация кислорода и углерода на поверхности системы составляло 10-15 ат.%, а общая концентрация других примесных атомов не превышало более чем 0,5 ат.%. Такое количество примесных атомов не очень сильно влияют на свойства солнечных элементов и диодных структур. Кроме того пока нет эффективных способов уменьшить их концентрацию.

Следует отметить, что из-за некоторой взаимодиффузии атомов на границе  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  и  $\text{Si}/\text{CaF}_2$  образуется небольшая, толщиной  $d \approx 50-100 \text{ \AA}$  переходная область. Известно, что при контакте металл-полупроводник (М-П) в зависимости от работы выхода и типа легирующей примеси могут образоваться либо омические, либо выпрямляющие контакты. Исследования показали, что  $\text{CoSi}_2$ , хотя и обладает металлическими свойствами, однако энергетические характеристики системы  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  очень близки к характеристикам системы полупроводник-полупроводник. Поэтому для интерпретации электрофизических свойств и построения энергетической зонной диаграммы контакта  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  целесообразно пользоваться моделью Шокли–Андерсона.

На рис. 1 приведены профиль распределения атомов кислорода по глубине многослойной системы  $\text{CoSi}_2\text{-CaF}_2\text{-Si}$ . Из рисунка видно, что концентрационный профиль распределения кислорода имеет максимум на границе раздела слоев, что, по-видимому, связано с дефектностью переходной области, которая может явиться стоком примесных атомов.

Проведенные исследования методами ЭОС, СУОЭ и СХПЭЭ дали возможность изучить электронную структуру поверхности гетероэпитаксиальной нанослойной системы  $\text{CoSi}_2\text{-CaF}_2\text{-Si}$  и построения зонно-энергетической диаграммы.

С помощью спектров фотоэлектронов можно определить основные параметры энергетических зон пленочных структур: фотоэлектронную работу выхода  $\Phi$  и термоэлектронную работу выхода  $\phi$ , сродство к электрону  $\chi$ , ширину запрещенной зоны  $E_g$  и величины изгиба зон  $V_s$ . Энергетические зонные параметры для образцов Si и  $\text{CoSi}_2$  соответственно таковы:  $\Phi=5,1 \text{ эВ}$  и  $4,9 \text{ эВ}$ ;  $\phi=4,7 \text{ эВ}$  и  $4,9 \text{ эВ}$ ;  $E_g=1,1 \text{ эВ}$  и  $0,5 \text{ эВ}$ ;  $\chi=4,0 \text{ эВ}$  и  $4,4 \text{ эВ}$ ;  $V_s=0,3 \text{ эВ}$  (Si).

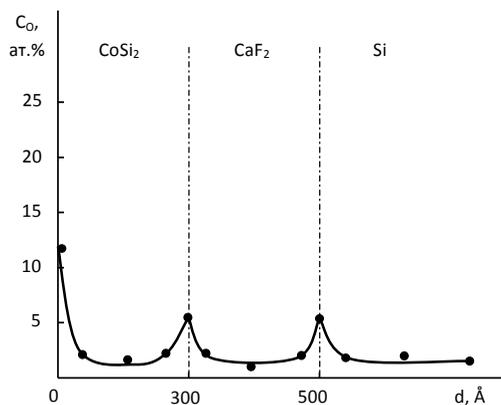


Рис. 1. Профили распределения атомов кислорода по глубине нанопленочной системы CoSi<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/Si.

Показаны технологические режимы и изучены кристаллическая структура, эмиссионные и оптические свойства многослойной системы CoSi<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Si. Установлено, что при длине волны 1-4 мкм происходит существенное увеличение коэффициента отражения света. Показано, что на границе раздела системы вследствие взаимодиффузии атомов формируется переходный слой шириной 50-100 Å. Методом ионной имплантации получены наноразмерные пленки различной структуры в зависимости от условий облучения и пары ион-подложка. Установлено, что в процессе низкоэнергетической ионной имплантации происходит перераспределение чужеродных примесей на поверхности и в приповерхностных слоях исследуемых пленок Si.

[1] Bei Li, Jiandin Liu. //J.Appl. Phys. 2009. V. 105. P.084905.

[2] А.А. Алтухов Разработка и исследование физико-технологических принципов создания микронных устройств на основе планарных многослойных гетероэпитаксиальных структур Si, CaF<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, сформированных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Автореферат канд. дисс. М.: ЦНИИТИ "Техномаш", 2005. 20с.

[3] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.Р. Галь, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых //Физика твердого тела. 2003. Т.45. Вып. 8. С.1519.

[4] В.И. Рудаков, Ю.И. Денисенко, В.В. Наумов, С.Г. Симакин //Письма в ЖТФ. 2011. Т.37. Вып. 3. С. 36.

[5] Х.Х. Болтаев, Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков //Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 1. С. 24.

**ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ОСНОВЕ  
КОМБИНАЦИИ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ  
DYNAMIC THERMOMETRY OF A SOLID BASED ON COMBINATION OF OPTICAL  
DIFFRACTION AND INTERFERENCE METHODS**

Б.Ф. Фаррахов<sup>1</sup>, Я.В. Фаттахов<sup>1</sup>, М.Ф. Галяутдинов<sup>1</sup>  
B.F. Farrakhov<sup>1</sup>, Ya.V. Fattakhov<sup>1</sup>, M.F. Galyautdinov<sup>1</sup>

*КФТИ КазНЦ РАН, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, [bulat\\_f@mail.ru](mailto:bulat_f@mail.ru)*

A technique based on the recording of an optical interference for temperature registration of semiconductors is described.

**ВВЕДЕНИЕ**

Быстрые, точные, бесконтактные методы регистрации температуры необходимы в научных исследованиях и промышленности. В полупроводниковой микро- и нанозлектронике точные методы измерения температуры необходимы при ионной имплантации, отжиге и выращивании пленок. Основными элементами используемыми в настоящее время для регистрации температуры в полупроводниковой промышленности являются термодпары, термисторы и пирометры.

Для бесконтактного измерения температуры можно использовать и другие косвенные величины, например тепловое расширение, с помощью которого можно измерять температуру, в основном твердых тел без учета фоновых излучений [1]. В работе [2] авторы применили метод дифракции света с целью измерения высоких температур нагрева в стационарном режиме. Позже данная методика была развита нами для регистрации температуры полупроводников при импульсном световом отжиге на примере образцов кремния [3,4]. Метод регистрации температуры заключался в регистрации изменения угла дифракции дифракционных пучков от специальной измерительной дифракционной решетки, сформированной на поверхности пластины кремния ионной имплантацией и фотолитографией. Изменение угла дифракции происходило за счет теплового расширения кремниевой подложки и, тем самым, увеличения периода дифракционной решетки. С целью увеличения точности измерения температуры, была доработана схема регистрации. В данном случае отслеживалось не изменение угла дифракции отдельных дифракционных максимумов,

а изменение периода интерференционной картины, создаваемой наложением двух пучков симметричных дифракционных максимумов каких либо порядков. Это позволило достигнуть точности до 5 градусов при регистрации третьего порядка дифракции.

### КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Основной косвенной величиной, по которой определяется температура, в данном случае является тепловое расширение твердого тела.

Зависимость периода  $b$  интерференционных полос описывается уравнением [3]:

$$b = \frac{\sqrt{d^2 - (k\lambda)^2}}{2\alpha\Delta T k} \quad (1)$$

где  $d$ - период дифракционной решетки,  $k$ - порядок дифракционного максимума,  $\lambda$ - длина волны,  $\alpha$ - коэффициент линейного расширения для исследуемого материала,  $\Delta T$ - изменение температуры,.

На рисунке 1 показана расчетная зависимость периода интерференционной линии от температуры для исходного значения периода решетки и третьего порядка дифракционных максимумов.

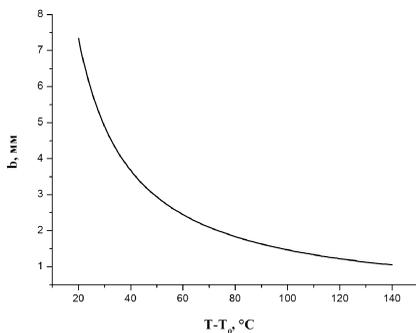


Рис.1. Зависимость температуры кремниевой пластины от периода интерференционных полос. Расчет по формуле (5) при фиксированных значениях  $\lambda = 0.6328$  мкм,  $d = 4$  мкм и  $\alpha_{\text{Si}} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_0 = 20$  °C.

В этих расчетах использовалась длина волны излучения He-Ne лазера  $\lambda = 0.6328$  мкм. Изменение коэффициента теплового расширения от температуры не учитывалось и принималось  $\alpha_{\text{Si}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [3]. В нашем эксперименте измерения проводились на

решетке с исходным периодом  $d=4$  мкм и регистрацией третьего порядка дифракции, из-за удобства конструктивных особенностей оптического стола.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве нагреваемого образца была выбрана пластина Si марки КДБ-1 толщиной 400 мкм, на поверхности которой формировалась фазовая дифракционная решетка с периодом 4 мкм. Дифракционная решетка представляет собой чередующиеся через каждые 2 мкм периодические ячейки шириной 2 мкм и глубиной 200 нм [3]. При зондировании такой решетки лучом He-Ne лазера на длине волны получается четкая дифракционная картина [3].

На рисунке 2 показана схема экспериментальной установки, для регистрации температуры кремниевой пластины в стационарном режиме нагрева.

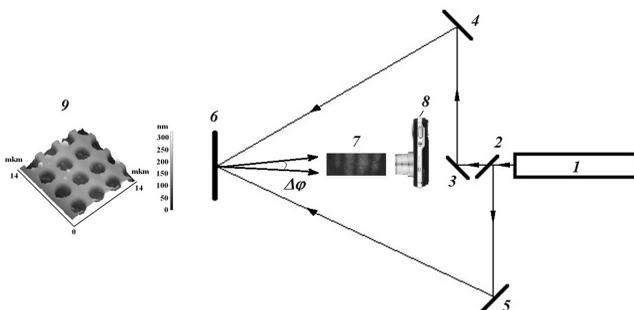


Рис.2. Схема экспериментальной установки. 1- He-Ne лазер, 2- полупрозрачное зеркало, 3, 4, 5 – зеркала, 6- образец, 7- интерференционная картина, 8- цифровая камера, 9 – топография фазовой дифракционной решетки на поверхности кремниевой пластины.

Луч от лазера (1) с помощью полупрозрачного зеркала (2) расщепляется на две части и направляется на (2) зеркала (4) и (5), после которого совмещается на поверхности образца (6). Пучки от зеркал (4) и (5) падают на образец таким образом, что составляют угол по отношению к нормали поверхности образца равный углу третьего дифракционного максимума. Таким образом, нулевой порядок дифракции этих лучей будет направлен по нормали к поверхности образца. Далее лучи проецируются на экран, где формируется интерференционная картина.

Интерференционная картина в о время нагрева регистрировалась на цифровую камеру Casio Exilim Ex-F1. Нагрев образца проводился галогенной лампой до температуры 135°C. Температура образца также контролировалась термопарой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 приведены экспериментальные результаты измерения температуры. Согласно рисунку 3а по мере нагрева образца период интерференционных полос уменьшается, что согласуется и с выражением 5 и рисунком 1. На рисунке 3б представлен график зависимости температуры образца от периода интерференционной картины полученный экспериментально.

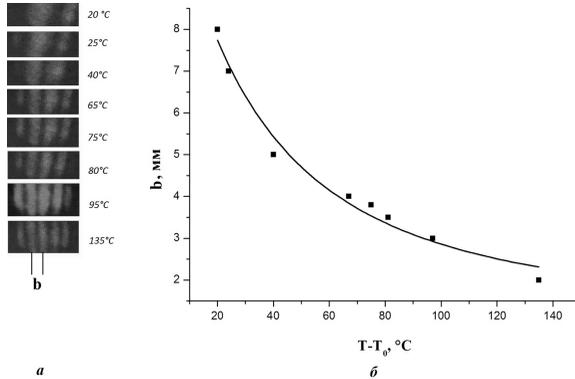


Рис.3. Интерференционная картина при различных температурах (а), зависимость периода интерференционных линий от температуры (б) ( $T_0=20$  °С).

На данный момент достигнута точность измерения температуры 5 градусов при стационарном нагреве и регистрации третьих дифракционных максимумов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Магунов, Лазерная термометрия твердых тел, Москва: Физматлит, 2001.
2. G.L. DesAutels, P. Powers, C. Brewer, M. Walker, M. Burky, G. Anderson, Appl. Opt. 47 (2008) 3773.
3. М.Ф.Галаяудинов, Б.Ф.Фаррахов, Я.В.Фаттахов, М.В.Захаров, Оптика и спектроскопия 107 (2009) 675.
4. М.Ф. Галаяудинов, Б.Ф. Фаррахов, Я.В. Фаттахов, М.В. Захаров, Приборы и техника эксперимента, 4 (2010) 150.
5. Г.С. Ландсберг, Оптика, Москва, Физматлит, 2003.

# Low energy ion irradiation of supported 2D layers and their annealing

C. Herbig\*, E. H. Åhlgren<sup>†</sup>, W. Jolie\*, C. Busse\*, J. Kotakoski<sup>†‡</sup>, A. V. Krasheninnikov<sup>¶</sup>, T. Michely\*

\*II. Physikalisches Institut, University of Cologne, Cologne, Germany,  
e-mail:herbig@ph2.uni-koeln.de;

<sup>†</sup>Department of Physics, University of Helsinki, Helsinki, Finland

<sup>‡</sup>Faculty of Physics, University of Vienna, Vienna, Austria

<sup>¶</sup>Department of Applied Physics, Aalto University, Aalto, Finland

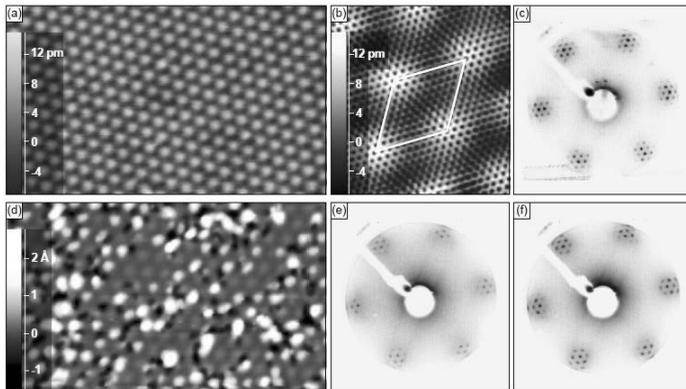
Triggered by their unique physical properties and low dimensionality, materials such as graphene (Gr), hexagonal boron nitride, and transition metal dichalcogenides were recently put into the limelight. In order to meet application-oriented demands for these materials, one should be able to tailor their characteristics. Low-energy ion exposure combined with controlled thermal annealing is a versatile method to create defects and subsequently new morphologies in systems with reduced dimensionality. Thus, obtaining quantitative information on ion-induced defects and their stability in two-dimensional (2D) systems is worthwhile, both from an applied and a fundamental point of view [1].

Here, we investigate phenomena emerging in course of low energy ion irradiation of supported 2D-layers and their annealing using scanning tunneling microscopy (STM), low energy electron diffraction (LEED), thermal desorption spectroscopy (TDS), molecular dynamics (MD) simulations, and density functional theory (DFT) calculations.

For reference, Figure 1(a) - 1(c) visualize an as grown Gr layer on Ir(111). The height modulation in the STM topograph of Figure 1 (a) reflects the moiré periodicity of 2.53nm that results from the lattice mismatch between Gr and the Ir(111) surface lattice. The corresponding LEED pattern in Figure 1 (c) exhibits sharp first-order Ir and C spots surrounded by the moiré reflections [1].

After an ion fluence  $F = 0.01 \text{ MLE } 1 \text{ keV Xe}^+$ , a complex defect pattern emerges [see Figure 1 (d)]. Here, the ion fluence is measured in monolayer equivalents (MLE), with 1 MLE corresponding to the surface atomic density of Ir(111), i.e.,  $1.57 \times 10^{19}$  particles per  $\text{m}^2$ . The moiré pattern is still visible in the undamaged areas, but the morphology is now dominated by dark depressions and bright protrusions. In a typical impact event, the ion penetrates the Gr layer, causes a collision cascade in the underlying Ir substrate, and gets stuck with a certain probability in the crystal. Through these processes C-atoms are sputtered or displaced in forward direction and Ir bulk vacancies, surface vacancies, Ir adatoms on Ir(111) as well as

clusters thereof are created. Based on previous work [2, 3], we interpret the dark depressions as vacancies or vacancy clusters in Gr, with their edge bonds bound to the Ir substrate, and the bright protrusions as Ir-adatoms at the interface. Since detached C-atoms at the interface bind deep in threefold hollow sites, it is unlikely that they give rise to protrusions comparable in height to the ones of the Ir-adatoms. Likewise, also Ir surface vacancies under the Gr cover are probably invisible to STM. Due to the generated defects, after irradiation the LEED pattern depicted in Figure 1 (e) displays a higher diffuse background intensity. Nevertheless, the persistent first order Gr and Ir as well as the moiré reflections prove a largely intact Gr lattice. Annealing the damaged sample to 1000K almost restores the initial LEED pattern and displays a similar low background and sharpness of reflections, as shown in Figure 1 (f) [1].

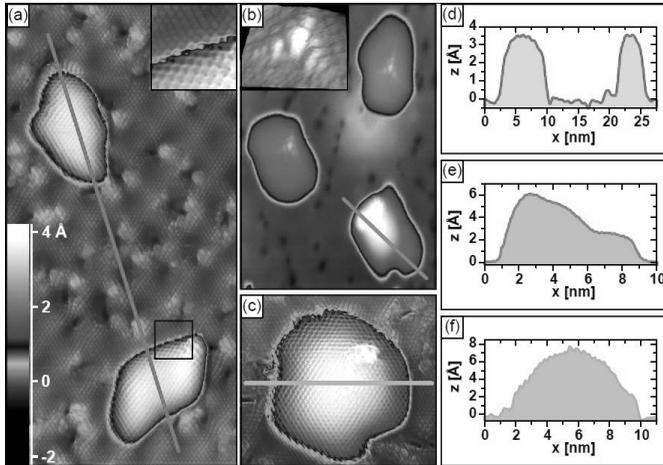


**Figure 1** (a) STM topograph of Gr/Ir(111) prior to irradiation. The periodicity visible is the moiré superstructure. Image size is  $50\text{nm} \times 30\text{nm}$ . (b) Atomic resolution STM topograph of Gr/Ir(111). The moiré unit cell is indicated by white lines. Image size is  $6.6\text{nm} \times 6.9\text{nm}$ . (c) LEED pattern of the sample in (a) (electron energy is  $80\text{ eV}$ , inverted contrast). (d) STM topograph of Gr/Ir(111) after exposure to  $F = 0.01\text{MLE}$  of  $1\text{ keV Xe}^+$  ion irradiation at normal incidence and room temperature. Besides the moiré superstructure small protrusions and depressions are visible. Image size is  $40\text{nm} \times 30\text{nm}$ . (e) - (f) LEED patterns of the irradiated sample as shown in (d) before (e) and after (f) annealing to  $1000\text{K}$  (electron energy is  $80\text{ eV}$ , inverted contrast). The diffuse background and the diffraction spot broadening due to irradiation in (e) largely vanishes upon annealing in (f), where the LEED pattern is comparable in quality to the pristine case (c).

By applying even higher ion fluences of  $F = 0.1\text{MLE}$  using  $0.5\text{ keV Xe}^+$  ions almost complete amorphization of the Gr lattice is achieved. By following the LEED patterns we

show that subsequent annealing can recover the Gr layer and with this show an amorphization and recrystallization process of graphene.

The real space view of the residual damage after three cycles of 0.01MLE 1 keV Xe<sup>+</sup> irradiation and annealing to 1000K is presented in Figure 2 (a) through an atomic resolution STM topograph. Vacancy clusters (depressions) remain visible, but the small protrusions have disappeared. Instead, bulges with sizes extending over a few moiré unit cells are present. By



**Figure 2** (a) Atomic resolution STM topograph of Gr/Ir(111) after 3 cycles of 0.01MLE 1 keV Xe<sup>+</sup> normal incidence irradiation followed by annealing at 1000 K. Image size is 16.5nm x 29.7 nm. Inset in upper right corner: Magnified view of the area indicated by the black square displaying a continuous Gr layer over the edge of a bulge. Color scale indicated in the lower left corner was chosen to make atomic resolution on the base level and on the bulge visible. Image size is 2.6nm x 2.5 nm. (b) In the upper image part, two Gr bulges display a threefold symmetric ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) scattering pattern. In the lower part, a bulge is partly delaminated. See text. Image size is 18.1nm x 25.5 nm. Inset in upper left corner: Magnified 3D-view of a scattering pattern presented in (b). Image size is 6nm x 6 nm. (c) Completely delaminated bulge. Image size is 11.7nm x 10.1 nm. (d), (e), and (f) display height profiles along the lines indicated in (a), (b), and (c), respectively.

detailed inspection [inset of Figure 2 (a)] it becomes obvious that the Gr lattice rows are continuous over the edges of the bulges. The height profile displayed in Figure 2 (d) along the red line in Figure 2 (a) reveals a distinct bulge height of approximately 3Å [1].

In this work, we elucidate the origin of these structures and investigate their dependence on ion energy, species, and annealing temperature. Further, we propose a route towards an improved growth of epitaxial Gr on transition metal surfaces.

1. C. Herbig, E.H. Åhlgren, W. Jolie, C. Busse, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, T. Michely, ACS Nano 8 (2014) 12208.
2. 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.
3. E.H. Åhlgren, S. K. Hämäläinen, O. Lehtinen, P. Liljeroth, J. Kotakoski, Phys. Rev. B 88 (2013) 155419.

## **DIFFUSION OF SILVER IN BOMBARDMENT-INDUCED AMORPHOUS SiC**

T.T. Hlatshwayo\*, Johan B. Malherbe\*, N.G. van der Berg\*, R. J. Kuhudzai\*, and E. Wendler<sup>#</sup>

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

*<sup>#</sup> Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, Germany*

*Corresponding author: thulani.hlatshwayo@up.ac.za*

In the modern high-temperature pebble bed modular (PBMR) nuclear reactors safety is achieved by encapsulating the fuel elements by CVD-layers of pyrolytic carbon and silicon carbide (SiC) to prevent the fission products release. Previous studies have raised doubts on the effectiveness of a SiC layer as barrier to fission fragments due to the reported significant amount of  $^{110m}\text{Ag}$  released from the coated particle at high temperatures [1-4]. This was strongly believed to be associated with silver migration along grain boundaries of the polycrystalline SiC enhanced by traces of free silicon [1]. Recent results [5] indicated no significant diffusion of implanted silver in single crystalline SiC during annealing at the temperature up to 1300 °C but silver tends to move towards the surface in an amorphous silicon carbide at 1300 °C annealed for a shorter period. The other results [6] indicated no diffusion of silver neither in matrix nor in the grain boundaries but it suggested that silver escapes via vapour flow through micro-cracks.

In this study the production and annealing of radiation damage created by ion implantation of silver in 6H-SiC have been investigated together with silver diffusion behaviour from 700 °C to 1600 °C using Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and channeling.

Silver ( $^{109}\text{Ag}^+$ ) ions with energy 360 keV were implanted in the SiC to a fluence of  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature (23 °C). The samples were annealed in vacuum and investigated using RBS (RBS), channeling and SEM (scanning electron microscopy).

Implantation of 360 keV  $\text{Ag}^+$  ions into the 6H-SiC at room temperature (23 °C) resulted in an amorphous layer of approximately 260 nm from the surface as can be seen from Figure 1. These implanted samples were annealed in vacuum at different temperatures Defect annealing was already taking place at 700 °C and the SiC fully recovered a crystalline structure at 1600 °C with strong carbon peak appearing on surface indicating SiC decomposition. The implanted Ag atoms started to diffuse at 1300 °C in the bombardment-induced amorphous SiC. The diffusion parameters for silver in amorphous SiC were determined in the temperature range 1300 to 1385 °C and found to be of the same order as of silver diffusion in CVD-SiC.

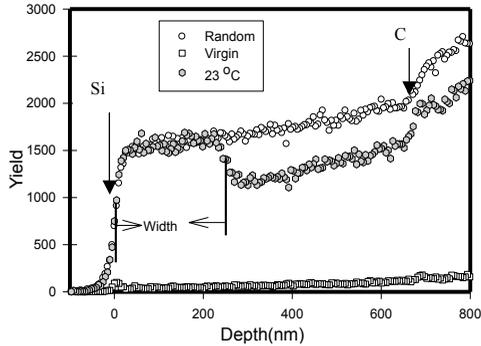


Figure 1: Aligned and random  $\alpha$ -particle backscattering spectra of SiC for silver implanted at room temperature (23°C). The energy of the analyzing beam was 1.6 MeV and the scattering angle 165°.

1. H. Nabilek, P.E. Brown, P. Offermann, Nucl. Technol. 35 (1977) 483.
2. W. Amian, D. Stöver, Nucl. Tech. **61** (1983) 475.
3. P. E. Brown, R. L. Faircloth. J. Nucl. Mater. **59** (1976) 29.
4. R.E. Bullock. J. Nucl. Mater. **125** (1984) 304.
5. W. Jiang, W.J. Weber, V. Shutthanandan, L. Li, S. Thevuthasan, Nucl. Instrum. Meth. B219/220 (2004) 642.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ИМПУЛЬСНЫМИ ПУЧКАМИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ MODIFICATION OF ZIRCONIUM ALLOY BY PULSED PARTICLE BEAMS

И.П. Чернов<sup>1</sup>, Е.В. Березнеева<sup>1</sup>, Н.С. Пушилина<sup>1</sup>, П.А. Белоглазова<sup>1</sup>  
I.P. Chernov<sup>1</sup>, E.V. Berezneeva<sup>1</sup>, N.S. Pushilina<sup>1</sup>, P.A. Beloglazova

\* *Физико-технический институт, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, e-mail:chernov@tpu.ru*

Herein, a comparative study of the effect of pulsed ion and electron beams on the structure and properties of zirconium alloy is reported.

В настоящее время перспективным способом модифицирования свойств изделий из различных материалов является обработка пучками заряженных частиц [1 – 6]. Высокие скорости ( $10^8$ - $10^{10}$  К/с) нагрева до температур плавления и сверхбыстрое охлаждение ( $\sim 10^9$  К/с) позволяют получать уникальные по своим свойствам структуры в поверхности материала, в том числе аморфные и нанокристаллические [1 – 6]. При этом основными факторами, определяющими структурно-фазовое состояние модифицированных импульсными пучками материалов, являются: длительность и количество импульсов воздействия, плотность внесенной энергии, поля напряжений [7]. В этой связи актуальными являются исследования физических механизмов взаимодействия импульсных пучков ионов и электронов с поверхностью металла. В частности, представляют интерес расчеты температурных полей при различных видах воздействия и режимах обработки; исследование эволюции свойств материала, изменение его структурно-фазового состояния и т.д. В настоящей работе приведены результаты сравнительных исследований влияния импульсного электронного и ионного воздействия на структуру и свойства сплава Zr-1Nb.

В качестве материала исследования в данной работе был использован циркониевый сплав Zr-1Nb. В настоящее время сплавы циркония используются не только в атомной энергетике, но и находят все большее применение в медицине в качестве материалов для имплантатов. Облучение импульсным электронным пучком (ИЭП) осуществлялось на установке «Solo» в Институте силовоточной электроники СО РАН. Воздействие проводилось с двух сторон образца при плотности энергии  $18 \text{ Дж/см}^2$ . Каждый образец облучали тремя импульсами длительностью 50 мкс. Модификация импульсным ионным пучком (ИИП) циркониевого сплава Zr-1Nb осуществлялась с помощью импульсного ускорителя ионов с длительностью импульса 80 нс, энергией 200 кэВ, плотностью тока  $120 \text{ А/см}^2$  и плотностью энергии  $1,92 \text{ Дж/см}^2$ .

Для исследования структуры поверхности сплава использовался метод просвечивающей электронной микроскопии. Структурно-фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK $\alpha$  – излучение). Моделирование процессов протекающих при взаимодействии пучков заряженных частиц с твердым телом осуществлялось в рамках теории теплопроводности.

На рисунке 1 представлены температурные профили в цирконии при воздействии импульсным ионным пучком (рис.1 а) и электронным пучком (рис.1 б). Согласно результатам численного моделирования воздействия ионного пучка на цирконий, температура на поверхности сплава циркония достигает значений, превышающих температуру его плавления ( $T = 2130$  K). Благодаря низкой теплопроводности циркония мишень не успевает остыть в течение 5 мкс с момента начала облучения. За это время глубина распространения теплового фронта увеличивается от 100 до 700 мкм. Полученные значения толщины испарившегося слоя составляют порядка 100 нм. В отличие от импульсного ионного пучка, при воздействии импульсным электронным пучком глубина расплавленного слоя не превышает 10 мкм, при этом расчеты показали, что величина испарившегося слоя составляют сотые доли нанометра. Максимальная температура поверхности образца достигает значений 3250 K, структурные изменения могут наблюдаться на глубине до 40 мкм.

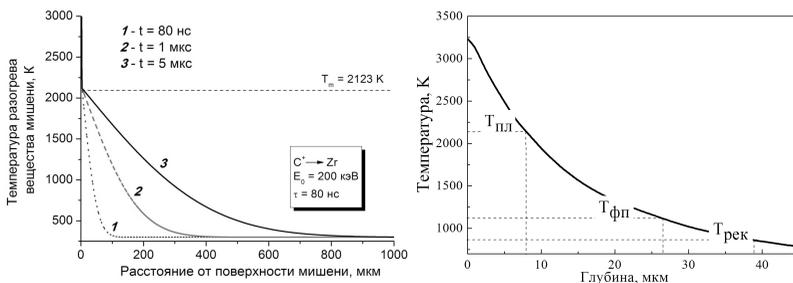


Рис.1. Распределение температуры разогрева по глубине циркониевой мишени: а) при воздействии импульсным ионным пучком; б) при воздействии импульсным электронным пучком

Электронно-трансмиссионные микроскопические исследования Zr-1Nb сплава показали, что размер исходного зерна составляет 5 – 10 мкм. Облучение ИИП приводит к измельчению зерна циркониевого сплава до 0,15 – 0,8 мкм. При этом обнаруживаются зерна двух типов: с неравноосной и равноосной структурой. Длина

неравноосных зерен изменяется от 0,3 до 1,6 мкм, а ширина находится в пределах 0,15 – 0,4 мкм. Во втором случае размер зерен составляет от 0,25 до 0,5 мкм. Детальное исследование структуры модифицированного циркониевого сплава показывает, что некоторые зерна материала после воздействия ИИП характеризуются ячеистой дислокационной структурой. Размеры ячеек составляют от 0,25 до 0,5 мкм, на основе этого можно предположить, что измельчение исходного зерна при облучении происходит в результате формирования ячеистой структуры.

В результате воздействия импульсного электронного пучка, с указанными выше параметрами, не наблюдается измельчение зерна, однако внутренняя структура зерен перетерпевает существенные изменения. Структура модифицированного сплава, в отличие от исходного материала, представляет собой мартенсит ( $\alpha'$ -фаза). Размеры мартенситных пластин лежат в пределах от 0,1 до 0,3 мкм (преимущественно около 0,1 мкм). В их структуре наблюдаются скопления наночастиц размером порядка 15 нм. Особенность сформировавшейся структуры является наличие в некоторых пластинах двойников. Размеры двойниковых прослоек в пластинах  $\alpha'$ -фазы составили от 60 до 170 нм.

Экспериментально установлено, что в результате модифицирующей обработки импульсным электронным пучком наблюдается увеличение твердости циркониевого сплава (на 40 %) и износостойкости (на 20 %).

1. N.S. Pushilina, E.N.Stepanova, E.V. Berezneeva, A.M Lider., I.P.Chernov, S.V.Ivanova, AMM302. (2013) 66-71.
2. E.V. Berezneeva, N.S. Pushilina, D.V.Berezneev, I.P.Chernov, A.M.Lider, K.V.Kryoning, AMM302. (2013) 82-85.
3. I.P.Chernov, Yu.P.Cherdantsev, A.M.Lider, Yu.I.Tyurin, N.S.Pushilina, S.V.Ivanova, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 4 № 2 (2010) 255-261.
4. N.S. Pushilina, A.M. Lider, V.N. Kudiiarov, I.P. Chernov, S.V. Ivanova, Journal of Nuclear Materials. 456 (2015) 311-315.
5. Е. В. Березнеева, Д. В. Березнеев, В. Н. Кудияров, А. М. Лидер, Н. С. Пушилина, И. П. Чернов, Известия вузов. Физика. 56 11/3 (2013) 101-104.
6. А.Г. Пайкин, В.А. Шулов, А.В. Крайников, А.Д. Теряев, Г.Е. Ремнев, Физика и химия обработки материалов 3 (2007) 44-56.
7. А. Д. Погребняк, О. П. Кульментьева, ФИП. том 1, № 2 (2003) 108-136.

**МАГНИТОПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННО-  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ КОБАЛЬТА**  
**MAGNETOPOLARIMETRIC INVESTIGATION OF ION-BEAM-SINTHYSIZED  
CO-SILICIDE FILMS**

В.В. Чирков<sup>1</sup>, Г.Г. Гумаров<sup>1</sup>, В.Ю. Петухов<sup>1</sup>, В.Ф. Валеев<sup>1</sup>, А.Е. Денисов<sup>2</sup>  
V.V. Chirkov, G.G. Gumarov<sup>1</sup>, V.Yu. Petukhov<sup>1</sup>, V.F. Valeev<sup>1</sup>, A.E. Denisov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Лаборатория радиационной химии и радиобиологии, КФТИ КазНЦ РАН, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, г. Казань, Россия, e-mail: [chirkov672@gmail.ru](mailto:chirkov672@gmail.ru)*  
<sup>2</sup>*Центр нанотехнологий Республики Татарстан, г.Казань, Россия*

Thin ferromagnetic cobalt silicide films were synthesized by Co<sup>+</sup> implantation into monocrystalline silicon in magnetic field. The results of scanning magnetopolarimetry showed the appearance of uniaxial magnetic anisotropy in samples synthesized with implantation dose of  $3 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. The influence of external mechanical field during implantation on magnetic properties of synthesized Co-silicide films was absent.

Синтез силицидов в кремниевой матрице представляет значительный интерес для создания различных приборов полупроводниковой электроники. В частности, магнитные силициды являются перспективными материалами для приборов спиновой электроники, обеспечивая инжекцию спин-поляризованных электронов в полупроводники, а полупроводниковые силициды – одними из основных кандидатов для приборов оптоэлектроники [1]. Ранее было предложено формировать ферромагнитные силициды в кремнии методом ионно-лучевого синтеза (ИЛС) [2]. Позже методом ИЛС в магнитном поле были получены ферромагнитные наноструктурированные пленки силицида Fe<sub>3</sub>Si, обладающие одноосной магнитной анизотропией [3]. При этом методом сканирующей магнитополяриметрии было показано, что при наличии механических напряжений направление осей анизотропии в плоскости пленок меняется [4].

Целью данной работы являлось исследование тонких пленок силицида кобальта, полученных методом ИЛС в магнитном поле.

Исходным материалом для ионно-лучевого синтеза служили монокристаллические пластины кремния типа КДБ-10 (111). Имплантацию ионов Co<sup>+</sup> энергией 40 кэВ проводили на ускорителе ИЛУ-3 при плотности ионного тока 5 мкА/см<sup>2</sup>. Были получены две группы образцов с дозами  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. В процессе облучения параллельно поверхности образцов прикладывалось магнитное поле напряженностью ~ 200 Э.

Локальные магнитные свойства образцов исследовали с помощью оригинального сканирующего магнитополяриметра, который позволяет наблюдать меридиональный и экваториальный эффекты Керра. Азимутальные зависимости приведённой остаточной намагниченности  $M_r/M_s$  получали при вращении образца в плоскости пленки. Электронные Оже-спектры регистрировали с помощью Оже-микроскопа JAMP-9500F, профилирование по глубине осуществлялось с помощью травления ионами аргона.

На рис. 1 показаны кривые намагничивания, полученные методом магнитооптического эффекта Керра (МОЭК) в направлении ОЛН и ОТН для образца Si, имплантированного с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Для образцов, имплантированных с дозой  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, ферромагнитного отклика не наблюдается. Построенная в полярных координатах зависимость отношения остаточной намагниченности  $M_r$  к намагниченности насыщения  $M_s$  создает азимутальную зависимость приведённой остаточной намагниченности  $M_r/M_s$ . Для каждой точки поверхности данная угловая зависимость  $M_r/M_s$  образует топограмму (рис. 2) и указывает наличие магнитной анизотропии и направление ОЛН и ОТН.

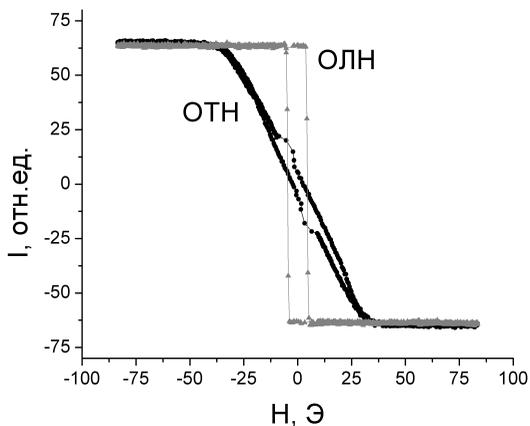


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристаллического кремния, имплантированного ионами кобальта с дозой  $3 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в магнитном поле  $H \sim 200$  Э.

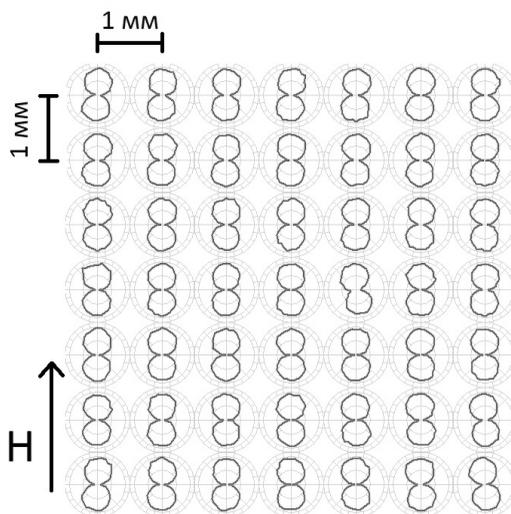


Рис. 2. Топограмма азимутальных зависимостей приведённой остаточной намагниченности монокристаллического кремния, имплантированного ионами кобальта с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в магнитном поле  $H \sim 2000$  Э.

Как видно из приведенной топограммы, магнитная анизотропия образца является достаточно однородной – азимутальные кривые, измеренные в различных точках образца, практически идентичны. Необходимо отметить, что в процессе ИЛС в образцах присутствуют механические напряжения, связанные с их креплением на держателе. Такие механические напряжения в случае имплантации ионов  $Fe^+$  приводят к отклонению направлений ОЛН от направления внешнего магнитного поля. Такое различие вероятно связано с отсутствием влияния магнитострикции в случае синтеза силицидов Co. Например, и известно, что константа магнитострикции аморфных соединений Co-Si-B на порядок меньше константы магнитострикции аморфных соединений Fe-Si-B [5].

Как следует из данных МОЭК, коэрцитивная сила исследуемых пленок составляет  $\sim 10$  Э. Это соответствует значению коэрцитивной силы, установленной для аморфных пленок  $Co_xSi_{1-x}$  [6], полученных методом магнетронного распыления. Известно, что такие пленки теряют ферромагнитные свойства при  $x \leq 0.65$ . Следует ожидать, что для ионно-синтезированных пленок с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, для которых наблюдается ферромагнетизм, эффективная концентрация атомов Co  $x \geq 0.65$ . Исследования, проведенные методом О же-электронной спектроскопии, указывают на заметно

большую концентрацию Co в образцах, имплантированных с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис.3), чем при  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

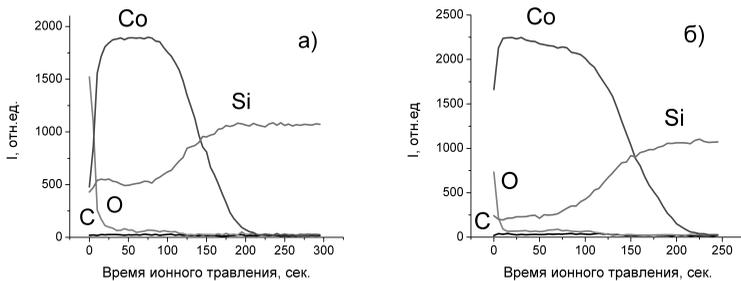


Рис. 3. Профили распределения, полученные методом Оже-электронной спектроскопии, для образцов: а) с дозой  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и б) с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>.

Таким образом, в работе было установлено, что:

- при имплантации ионов кобальта в кремний с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> во внешнем магнитном поле наблюдается формирование силицидов с ярко выраженной одноосной магнитной анизотропией;

- в отличие от ферромагнитных силицидов железа в силициде кобальта не наблюдается зависимости направления ОЛН от приложенных во время ионно-лучевого синтеза механических напряжений.

1. A. Ionescu et al., Phys. Rev. B71 (2005) 094401.
2. G.G.Gumarov, V.Yu.Petukhov, V.A. Zhikharev, V.F. Valeev, R.I. Khaibullin, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.B. 267 (2009) 1600.
3. G.G.Gumarov, D.A.Kononov, A.V.Alekseev, V.Yu.Petukhov, V.A. Zhikharev, V.I. Nuzhdin, V.A. Shustov, Nucl. Instr. and Meth. B.282 (2012) 92-95.
4. А.В. Алексеев, Г.Г. Гумаров, Д.А. Коновалов, В.Ю. Петухов, В.И. Нуждин, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 11 (2014) 37-42.
5. L. Baczewski, Journal de Physique Colloques. 46(C6) (1985) 405-408.
6. M. Vélez, S. M. Valvidares, J. Diaz, R. Morales, and J. M. Alameda, IEEE transactions on magnetics. V. 38, NO.5 (2002) 3078-3080.

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ПЛЕНКАХ КРЕМНИЯ НА САПФИРЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ КРЕМНИЯ

### DEFECT FORMATION AND RECRYSTALLIZATION IN THE SILICON-ON-SAPPHIRE FILMS UNDER $Si^+$ IRRADIATION

А.А. Шемухин<sup>1</sup>, А.В. Назаров<sup>1</sup>, Ю.В. Балакшин<sup>1</sup>, В.С. Черныш<sup>1,2</sup>  
A.A. Shemukhin<sup>1</sup>, A.V. Nazarov<sup>1</sup>, Yu. V. Balaksin<sup>1</sup>, V.S. Chernysh<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИЯФ имени Д.В. Скобелевы, МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия. e-mail: [shemukhin@yandex.ru](mailto:shemukhin@yandex.ru)

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

The work is devoted to study the possibility of improving the crystalline quality using ion implantation. It has been found out that to obtain silicon films with high lattice quality it is necessary to damage the sapphire lattice near the silicon-sapphire interface. Complete destruction of the strongly defected area and subsequent recrystallization depends on the energy of implanted ions and the substrate temperature.

Идея создания "кремний на сапфире" структуры (КНС) была выражена более 50 лет назад, однако до сих пор не утратила своей актуальности. Чтобы соответствовать современным требованиям кремний слой должен быть толщиной 100 нм или менее, но проблема в том, что именно этот слой содержит большое количество дефектов вследствие разности параметров решеток кремния и сапфира. Наличие таких дефектов является существенным препятствием для производства интегральных схем на основе КНС. Ионная имплантация может уменьшить количество структурных дефектов путем аморфизации дефектного слоя и последующей твердофазной кристаллизации из области, неразрушенной ионным облучением.

В большинстве опубликованных работ, имплантация проводится при температуре жидкого азота; однако, использование низких температур вводит серьезные ограничения для изготовления устройств на основе КНС. Целью данной работы было достижение высокого качества кристалличности КНС структур, при проведении имплантации при более высоких температурах.

В эксперименте использовались КНС структуры с 300 нм слоем кремния (100), изготовленные компанией Epiel.

Имплантация ионов  $Si^+$  с энергией в диапазоне 180-230 кэВ проводилась на ускорительном комплексе HVEE-500 в НИИЯФ МГУ. В целях исключения ориентационных эффектов образец был отклонён на  $7^\circ$  от нормали к пучку. Плотность тока пучка на образце поддерживалась равной 1мкА/см<sup>2</sup>. Доза имплантации

варьировалась в диапазоне от  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> до  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Для достижения равномерности имплантации пучок сканировался по двум перпендикулярным направлениям. Для точного контроля дозы была использована система подавления вторичных электронов. Давление остаточных газов в экспериментальной камере не превышало  $2 \times 10^{-6}$  мбар.

После имплантации был проведён отжиг образцов в атмосфере N<sub>2</sub> в два этапа: сначала при температуре 600<sup>0</sup> С в течение 30 минут, далее температура увеличивалась до 950<sup>0</sup> С. Качество кристаллической структуры образцов исследовалось методом РОР на всех этапах обработки. РОР измерения проводились на ускорителе АН-2500 в НИИЯФ МГУ. Для анализа использовался пучок ионов He<sup>+</sup> с энергией 1.5 МэВ. Угол рассеяния составлял 120<sup>0</sup>.

В наших предыдущих работах количество дефектов в КНС структурах было значительно уменьшено с помощью проведения имплантации при температуре жидкого азота с последующим отжигом. Было показано, что наилучшее качество кристаллической структуры достигается при энергии имплантации, равной 200 кэВ, и дозе, равной  $6 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (для 300 нм слоя кремния на сапфире) [1]. Основным механизмом восстановления кристаллической решётки является рекристаллизация от приповерхностного слоя кремния, играющего роль затравки [2-3]. Оптимальная толщина такого слоя равна 30 нм. В данной работе эксперименты проводились при температурах от -10<sup>0</sup>С до комнатной.

РОР спектры образцов, имплантированных при различных энергиях с дозой  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, представлены на рис.1. Незначительное улучшение качества кристаллической решётки наблюдается в случае имплантации с энергией 200 кэВ (рис. 1с). На спектре образца, проимплантированного с энергией 215 кэВ (рис. 1d), видно, что количество дефектов на глубинах, соответствующих каналам 400–425 значительно уменьшилось. После имплантации с энергией 230 кэВ наблюдается значительное улучшение качества кристаллической структуры в сильно дефектной области (370–425 каналы).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Для процесса рекристаллизации необходимо разрушить не только дефектный слой в кремниевой плёнке, но также и часть сапфировой подложки вблизи границы раздела (рис. 2). В противном случае решётка сапфира та же выступает в роли затравки рекристаллизации, и никакого значительного улучшения после отжига не наблюдается.

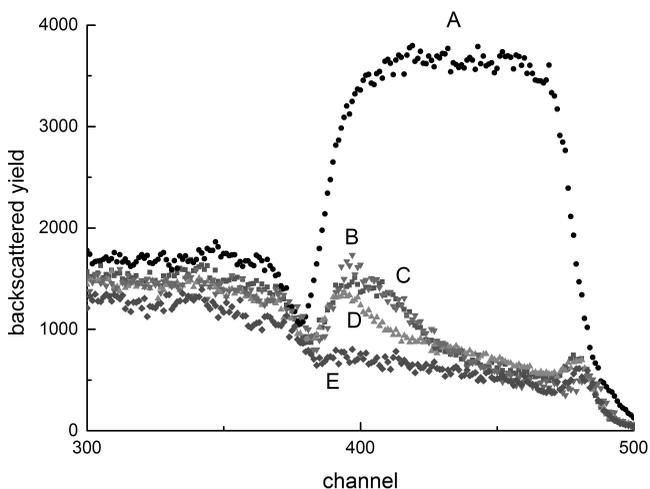


Рис.1 POP спектры образцов, имплантированных при  $0^{\circ}\text{C}$ . А – в неканализованном направлении; в каналированном направлении: В – исходная КНС структура, С – имплантированная с энергией 200 кэВ, D – 215 кэВ, E – 230 кэВ.

Процесс самоотжига гораздо более значителен при более высокой температуре имплантации, поэтому при более высокой температуре сапфировый слой остаётся неразрушенным вблизи границы раздела. Увеличение энергии имплантации ведёт к сдвигу распределения радиационных дефектов вглубь образца, таким образом аморфизуется слой сапфира вблизи границы раздела.

Таким образом, исследование процессов дефектообразования в КНС структурах под действием облучения ионами  $\text{Si}^{+}$  в диапазоне энергий от 180 до 230 кэВ позволило установить, что основным механизмом восстановления кристаллической структуры является рекристаллизация от монокристаллического приповерхностного слоя кремния, играющего роль затравки. Для получения плёнок кремния с высоким качеством кристаллической структуры необходимо также аморфизовать слой сапфира вблизи границы раздела.

Полное разупорядочение сильно дефектного слоя и последующая рекристаллизация зависят от энергии имплантированных ионов и от температуры мишени. Оптимальная энергия имплантации при  $0^{\circ}\text{C}$  составляет 230 кэВ, в то время как оптимальная энергия имплантации при температуре жидкого азота составляет 200 кэВ.

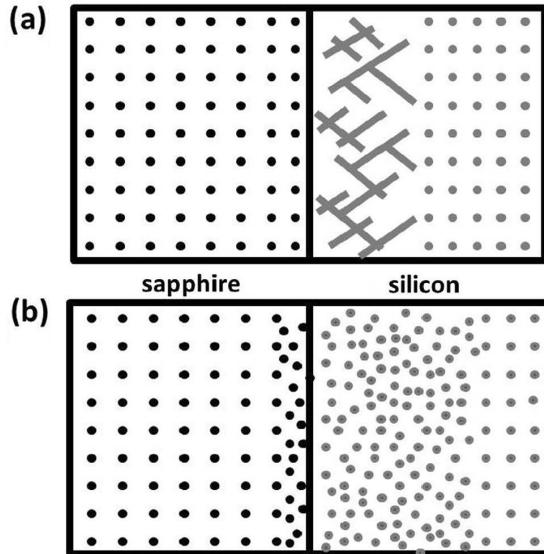


Рис.2. Схема дефектообразования в КНС структурах после облучения. (a) – исходная КНС структура, (b) – после имплантации

1. Shemukhin A.A., Balakshin Yu V., Chernysh V.S., Patrakeev A.S., Golubkov S.A., Egorov N.N., Sidorov A.I., Malyukov B.A., Statsenko V.N., Chumak V.D. Technical Physics Letters. 38 (2012) 10.
2. Shemukhin A.A., Balakshin Y.V., Chernysh V.S., Golubkov S.A., Egorov N.N., Sidorov A.I. Semiconductors 48 (2014) 4.
3. Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Balakshin Y.V., Chernysh V.S. Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques 8 (2014) 2.

## СОЗДАНИЕ БИОАКТИВНЫХ ИМПЛАНТАТОВ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ CREATION OF BIOACTIVE IMPLANTS BY DIFFERENT METHODS

А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, С.В. Борисов,  
Н.А. Сабирзянов  
A.G. Shirokova, E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, L.A. Pasechnik, S.V. Borisov,  
N.A. Sabirzyanov

*Лаборатория химии гетерогенных процессов,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,  
ул. Первомайская, д. 91, г. Екатеринбург, Россия, chemi4@rambler.ru*

In present work the methods of production of the implants based on metal matrix (NiTi, Ti) with biologically active coating (HAP) are considered. To obtain HAP-coating a number of techniques such as vacuum impregnation, its combination with centrifugation and ultrasonic treatment were applied. The comparative evaluation of different methods has showed that the vacuum impregnation is the most preferable one to obtain a functional bioactive coating.

Создание материалов, необходимых для производства имплантатов, способных выдерживать биомеханические нагрузки в организме и не отторгаться им, является первоочередной задачей в области костного замещения. Сейчас в России потребность населения в имплантатах превышает предложение в 3-5 раз [1]. До последнего времени данная продукция предлагалась в основном иностранными фирмами, а в условиях необходимости импортозамещения эта проблема становится особенно важной. В настоящий момент лидерами в имплантологии следует признать биокомпозиты, состоящие из металлической матрицы и биоактивного покрытия. В качестве металлической основы используют нержавеющую сталь, титан, а также сплавы кобальта или титана [2]. И хотя биоинертные титан и его сплавы способствуют повышению механической прочности имплантата, тем не менее, в ряде случаев они отторгаются организмом [1]. Для исключения отторжения и создания наилучших условий остеоинтеграции имплантата с костью используются биоактивные покрытия. Одним из лучших материалов для этой цели является гидроксиапатит (ГАП), который при введении в организм резорбируется и стимулирует остеогенез [2].

В ИХТТ УрО РАН проведен цикл работ по созданию биокомпозитов на основе высокопористого титана и никелида титана (NiTi) [3] с покрытием ГАП [4]. В данной работе при выборе метода нанесения ГАП мы руководствовались исключением возможности снижения его биоактивности, связанной с увеличением размера зерен и частичным разложением ГАП, происходящими при термообработке выше 800°C. Было

исследовано нанесение ГАП-покрытия на образцы пористых NiTi и Ti в шадящих условиях методами вакуумного импрегнирования (способ 1), этим же способом, но дополненным центрифугированием (способ 2), а также путем ультразвуковой обработки в ультразвуковой ванне (способ 3). Результаты исследований по дозированному заполнению ГАП порового пространства титана (пористость 28%, 40%, 45%) и NiTi (пористость 90%) приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты обработки NiTi суспензией ГАП различными способами						
№ опыта	m <sub>исходная</sub> , г	m <sub>конечная</sub> , г	Δm, г	Δm, %	ΣΔm, г	ΣΔm, %
способ 1 – вакуумная пропитка, сушка на воздухе, н.у. -						
1	0.72550	0.78100	0.05550	7.65	0.05550	7.65
2	0.78100	0.86030	0.07930	10.15	0.13480	18.58
3	0.86030	0.91955	0.05925	6.89	0.19405	26.75
4	0.91955	0.96200	0.04245	4.62	0.23650	32.60
5	0.96200	0.99600	0.03400	3.53	0.27050	37.29
способ 2 – вакуумная пропитка, центрифугирование (1 мин, 3500 об./мин), сушка (100°C, 1 час)						
1	0.57850	0.63800	0.05950	10.29	0.05950	10.29
2	0.63800	0.67400	0.03600	5.64	0.09550	16.51
3	0.67400	0.7100	0.03600	5.34	0.13150	22.73
4	0.7100	0.73875	0.02875	4.05	0.16025	27.70
5	0.73875	0.75800	0.01925	2.61	0.17950	31.03
способ 3 – ультразвуковая обработка, сушка на воздухе, н.у.						
1	0.89600	1.00735	0.11135	12.43	0.11135	12.43
2	1.00735	1.07300	0.06565	6.52	0.17700	19.75
3	1.07300	1.09500	0.02200	2.05	0.19900	22.21

Анализ полученных данных позволяет признать наиболее эффективным в случае NiTi (табл. 1) способ 1, который дает прирост массы образца 37.29% на 5-ой стадии обработки. Дополнительное центрифугирование и термическая обработка в способе 2 не увеличивают этот показатель. Применение ультразвука для нанесения ГАП на матрицу из NiTi приводит к быстрому росту его массы на 1-ой стадии обработки. Предпочтение в выборе способа вакуумного импрегнирования можно отнести и к покрытию ГАП образцов пористого Ti. Здесь также максимальный прирост массы на 5-ой стадии обработки – 13.53% (табл. 2). Наилучшие сорбционные свойства при всех способах обработки проявили образцы титана с пористостью 45%.

Таблица 2

Результаты обработки пористого Ti суспензией ГАП различными способами							
Пористость, %	№ опыта	m <sub>исх.</sub> , г	m <sub>конечн.</sub> , г	Δm, г	Δm, %	ΣΔm, г	ΣΔm, %
способ 1 – вакуумная пропитка, сушка на воздухе, н.у. -							
28	1	0.89100	0.89800	0.00700	0.79	0.00700	0.79
	2	0.89800	0.90300	0.00500	0.56	0.01200	1.35
	3	0.90300	0.91000	0.00700	0.78	0.01900	2.13
	4	0.91000	0.91500	0.00500	0.55	0.02400	2.69
	5	0.91500	0.92000	0.00500	0.55	0.02900	3.25

40	1	0.83000	0.85700	0.02700	3.25	0.02700	3.25
	2	0.85700	0.86800	0.01100	1.28	0.03800	4.58
	3	0.86800	0.88000	0.01200	1.38	0.05000	6.02
	4	0.88000	0.88600	0.00600	0.68	0.05600	6.75
	5	0.88600	0.89700	0.01100	1.24	0.06700	8.07
45	1	0.37700	0.40400	0.02700	7.16	0.02700	7.16
	2	0.40400	0.41500	0.01100	2.72	0.03800	10.07
	3	0.41500	0.42000	0.00500	1.20	0.04300	11.41
	4	0.42000	0.42100	0.00100	0.24	0.04400	11.67
	5	0.42100	0.42800	0.00700	1.66	0.05100	13.53
способ 2–вакуумная пропитка, центрифугирование (1 мин, 3500 об./мин), сушка (100°C, 1 час)							
28	1	1.05400	1.06600	0.01200	1.14	0.01200	1.14
	2	1.06600	1.07300	0.00700	0.66	0.01900	1.80
	3	1.07300	1.07600	0.00300	0.28	0.02200	2.09
	4	1.07600	1.08200	0.00600	0.56	0.02800	2.66
	5	1.08200	1.08400	0.00200	0.18	0.0300	2.85
40	1	0.76600	0.78900	0.02300	3.00	0.02300	3.00
	2	0.78900	0.79400	0.00500	0.63	0.02800	3.66
	3	0.79400	0.81100	0.01700	2.14	0.04500	5.87
	4	0.81100	0.81100	–	–	0.04500	5.87
	5	0.81100	0.81700	0.00600	0.74	0.05100	6.66
45	1	0.51000	0.54000	0.03000	5.88	0.03000	5.88
	2	0.54000	0.54800	0.00800	1.48	0.03800	7.45
	3	0.54800	0.55700	0.00900	1.64	0.04700	9.22
	4	0.55700	0.55700	–	–	0.04700	9.22
	5	0.55700	0.55900	0.00200	0.36	0.04900	9.61
способ 3–ультразвуковая обработка, сушка на воздухе, н.у.							
28	1	1.31285	1.31900	0.00615	0.47	0.00615	0.47
	2	1.31900	1.32700	0.00800	0.61	0.01415	1.08
	3	1.32700	1.33400	0.00700	0.52	0.02115	1.61
	4	1.33400	1.33400	–	–	0.02115	1.61
	5	1.33400	1.34100	0.00700	0.52	0.02815	2.12
40	1	0.79755	0.81700	0.01945	2.43	0.01945	2.43
	2	0.81700	0.82400	0.00700	0.86	0.02645	3.32
	3	0.82400	0.83400	0.01000	1.21	0.03645	4.57
	4	0.83400	0.83700	0.00300	0.36	0.03945	4.95
	5	0.83700	0.84400	0.00700	0.84	0.04645	5.82
45	1	0.71600	0.73400	0.01800	2.51	0.01800	2.51
	2	0.73400	0.75300	0.01900	2.59	0.03700	5.17
	3	0.75300	0.77200	0.01900	2.52	0.05600	7.82
	4	0.77200	0.77900	0.00700	0.91	0.06300	8.80
	5	0.77900	0.79000	0.01100	1.41	0.07400	10.34

Исследование морфологии образцов, покрытых ГАП (рис. 1), свидетельствует о сплошном ровном покрытии биоматериалом по способу 1, растрескивании покрытия в той или иной степени по способу 2 и плотном поверхностном слое ГАП, сформировавшимся на начальном этапе обработки ультразвуком. При сравнении величин, характеризующих поверхность (табл. 3), можно сделать вывод, что только способ 1 позволяет получать развитую пористую поверхность на примере образцов титана с пористостью 40 и 45%. Снижение пористости до 28% приводит к

формированию слоя ГАП только на поверхности образца, изолируя внутренние поры, что является отрицательным фактом для создания имплантата.

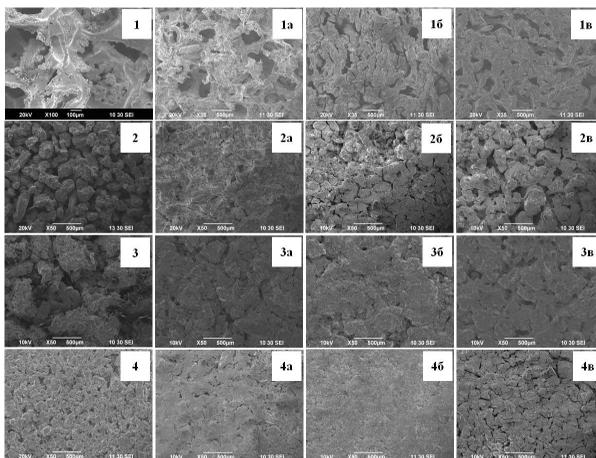


Рис. 1. Микрофотографии исследуемых образцов: 1. NiTi – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3; 2. Ti (45%) – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3; 3. Ti (40%) – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3; 4. Ti (28%) – исходный; а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3

Таблица 3

Характеристики поверхности Ti различной пористости, пропитанного ГАП

Пористость, %	способ нанесения	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{пор}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$
45	исходный образец	$0.3256 \pm 0.0453$	1.3652	0.000783
	способ 1	$11.4029 \pm 0.0831$	–	–
	способ 2	$9.1531 \pm 0.0420$	0.3702	0.000152
	способ 3	$9.8925 \pm 0.0660$	0.7310	0.000384
40	исходный образец	$0.3943 \pm 0.0120$	–	0.000005
	способ 1	$8.7330 \pm 0.0585$	0.4632	0.000220
	способ 2	$7.6470 \pm 0.0298$	0.1630	0.000041
	способ 3	$6.3632 \pm 0.0308$	0.0655	0.000000
28	исходный образец	$0.3402 \pm 0.0072$	–	–
	способ 1	$4.1893 \pm 0.0372$	–	–
	способ 2	$3.9499 \pm 0.0216$	–	–
	способ 3	$2.3079 \pm 0.0062$	–	–

Полученные в нашей работе данные позволяют сделать вывод о перспективности метода вакуумного импрегнирования для создания имплантатов с биоактивным покрытием.

1. М.А.Гарафутдинов, М.В.Астахов, Ю.Р.Колобов и др. *Материаловедение*. 12 (2013), 44.
2. С.М.Баринин, В.С.Комлев, *Биокерамика на основе фосфатов кальция*, Москва: Наука, 2006.
3. С.В.Борисов, О.П.Шепатковский, В.В.Тарасов и др. Патент РФ № 2465018, 2012.
4. Н.А.Сабырянов, Е.А.Богданова, Т.Г.Хонина. Патент РФ №2406693, 2010.

# INFLUENCE OF A CHEMICAL ACTIVITY OF IMPLANTED IONS ON A STRUCTURE OF A DAMAGED Si SURFACE OF SIMOX SUBSTRATES

K.D. Shcherbachev, E.A. Skryleva, D.A. Kiselev

*National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russian Federation, e-mail: chterb@mail.ru*

Irradiation by ions induces a significant number of point defects. Moreover, the process is multi-stage and includes generation of radiation-induced vacancies and interstitial atoms, their subsequent sink towards surface and internal interfaces interaction as with each other, and with other imperfections of structure of an irradiated sample that results in formation of stable complexes of defects. The real structure of damaged surface area is determined by these secondary processes, which can be assumed to depend on chemical activity of the implanted ions. In the present work, the effect in SIMOX substrates was investigated by AFM, XRR, and XPS methods.

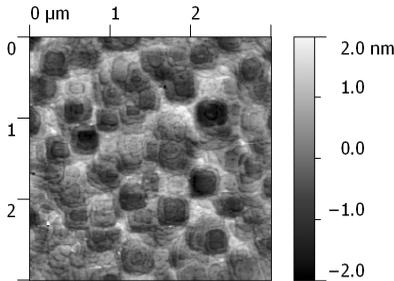
Pieces of a SIMOX commercial wafer (Ibis corp.) with the nominally 0.4  $\mu\text{m}$  thick  $\text{SiO}_2$  layer buried under 0.2  $\mu\text{m}$  of Si were implanted with  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{F}^+$  and  $\text{Ne}^+$  ions using HVEE-500 facility. The ion current density was less than 2  $\text{nA}/\text{cm}^2$  and the target temperature was 300 K. with the values of energy, which yield a projective length of the ions of about 100nm. A SRIM codewas used to choose the ion doses and energies from the following considerations: (i) fluence of the ions were chosen in such a way to get the equal amount of primary Frenkel pairs for all types of the implanted ions; (ii) the energy of bombarding ions of different masses must provide practically the same projective length of the ions of about 100nm; (iii) the amount of residual radiation-induced defects must be below an amorphisation threshold. The implantation conditions corresponding to these criteria are listed in Table 1.

Table 1

Implantation conditions

Ion	Sample #	$E$ , keV	$R_p$ , nm (SRIM)	Fluence, $\text{cm}^{-2}$	Ion current $j$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$\text{N}^+$	#17k	41	107	$5.75 \cdot 10^{14}$	1.105
$\text{O}^+$	#18k	46	107	$5.0 \cdot 10^{14}$	0.96
$\text{F}^+$	#19k	48	106	$4.33 \cdot 10^{14}$	0.83
$\text{Ne}^+$	#20k	51	106	$3.65 \cdot 10^{14}$	0.7

Atomic force microscope (AFM) revealed that all studied samples show a distinct [100] tiling with a measured peak-to-valley surface roughness ranging from  $\sim 3$  to  $\sim 5$  nm, which did not change after implantation. These [100] faceted surface features in Fig. 1 result from silicon surface bond reconstruction during the 1310°C SIMOX anneal temperature into their lowest free energy configuration. For the specific samples examined, the facets were typically 0.3  $\mu\text{m}$  in diameter with a mean deviation  $\sigma(\text{rms})$  at  $(0.5 \pm 0.6)$  nm.



**Figure 1** AFM topography image of a virgin SIMOX substrate (the reference sample).

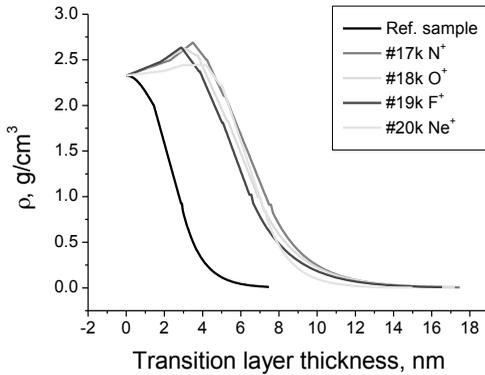
Values of surface roughness before and after implantation measured by AFM and X-ray reflectometry (XRR) methods are shown in Table 2.

Surface roughness measured by AFM and XRR methods

Table 2

Ion	AFM $\sigma(\text{rms})$ , nm	XRR $\sigma(\text{rms})$ , nm
Ref. sample	$0.65 \pm 0.05$	$0.7 \pm 0.1$
$\text{N}^+$	$0.54 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.1$
$\text{O}^+$	$0.53 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.1$
$\text{F}^+$	$0.53 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.1$
$\text{Ne}^+$	$0.59 \pm 0.05$	$0.7 \pm 0.1$

Density distribution profiles in a subsurface layer of Si were obtained by XRR. According to modern concepts, this region consists of several layers of silicon atoms coated by a native oxide film up to 2 nm thick. Thus, the chemical composition of the region under study (and, therefore, its density) is nonuniformly distributed over depth. Fig. 2 presents the results of the analysis. This layer was described within the Leptos program (Bruker-AXS) using from 3 to 5 sublayers with nonuniform density distribution (exponential for the upper layer and linear for the other layers).



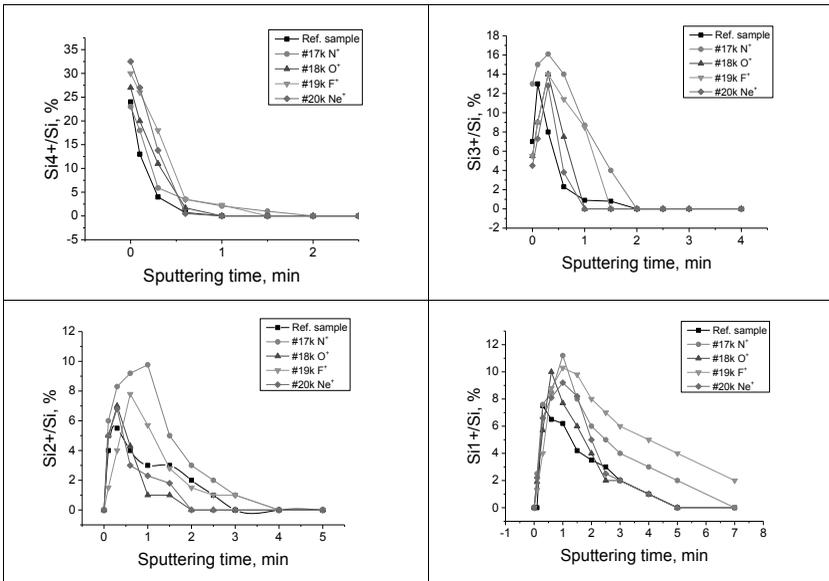
**Figure 2** Density profiles of the studied samples determined from the fit of XRR specular curves.

**Fig. 2** shows that the implantation results in an increase of the transition layer thickness. The values of roughness are small and correlated with data obtained by AFM. An increase in density at the beginning of the transition layer (from the bottom to the surface) is observed. The maximum value corresponds to the density of the samples implanted with  $N^+$  and  $F^+$ . We can assume that this increase is due to the accumulation of interstitial atoms near the physical surface. The greater the flow of  $Si_i$  to the surface, the greater the increase in density. Decrease in density caused by no relief, but accumulation vacancy complexes.

According to modern concepts, the subsurface area consists of several layers of silicon atoms coated by a native oxide film up to 2 nm thick. Thus, the chemical composition of the region is nonuniformly distributed over depth. To study the chemical state of Si atoms in this layer XPS measurements were performed.

A decomposition of the  $SiO_x/Si$  interface  $Si2p$  spectra was performed in the framework of Random Bonding Model [1], where Si tetrahedral environment has five different configurations:  $Si0 - Si(Si4)$ ;  $Si1+ - Si(Si3,O)$ ;  $Si2+ - Si(Si2,O2)$ ;  $Si3+ - Si(Si,O3)$ ;  $Si4+ - Si(O4)$ . To facilitate visual observation component of the various configurations of silicon, peaks  $Si2p_{1/2}$  were excluded from the experimental  $Si2p$  spectra. Distribution of Si ( $Si_v, O_{4-v}$ ) tetrahedra is different for the implanted ions. It is determined by different chemical activity of these ions. Note, that the thickness of the layer formed by non-stoichiometric ( $Si_v, O_{4-v}$ ) ( $v \neq 0$ ) tetrahedra is maximum in the samples #17k and #19k, implanted with  $N^+$  and  $F^+$  ions, correspondingly. The thickness of stoichiometric  $SiO_2$  is maximum for the  $F^+$  and

Ne<sup>+</sup> implanted sample (~2nm). The minimum one (less than 1nm) is for the virgin SIMOX substrate and for the substrate implanted with N<sup>+</sup> ions.



**Figure 3** Si ( $Si_{4+}$ ,  $O_{4+}$ ) component relative intensity profiles:  $Si_{4+}$  -  $Si(O_4)$  (a),  $Si_{3+}$  -  $Si(Si_3O_3)$  (b),  $Si_{2+}$  -  $Si(Si_2O_2)$  (c),  $Si_{1+}$  -  $Si(Si_3O)$  (d). The approximate etching rate was 2.3 nm/min.

The behavior of the oxide layer is assumed to be determined by the flow of  $V_{Si}$  and  $Si_i$  defects to the surface from the bulk region located at a depth less than the projected ion range  $R_p$ . The flow kinetics also depends on the mechanism of interaction of the implanted impurity with defects and on the type of these defects.

Thus, density profiles obtained from XRR data for the thin surface layer are different for the implanted ions. Implantation increases a thickness of a subsurface transition layer. Implantation of by N<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, F<sup>+</sup> or Ne<sup>+</sup> ions smoothes the SIMOX sample surface. A silicon oxidation at the depth of 10-15 nm is shown by XPS to be changed depending on the implanted ion.

1. Philipp, H. R. (1972). *J. Non-cryst. Solids* **8-10**, 627-632

## MODIFICATION OF ION-BEAM SYNTHESIZED Zn NANOPARTICLES IN Si (001) BY SUBSEQUENT ANNEALING

K.B. Eidelman<sup>(1)</sup>, N.Yu. Tabachkova<sup>(1)</sup>, K.D. Shcherbachev<sup>(1)</sup>, V.V. Privezentsev<sup>(2)</sup>

(1) National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

(2) Institute of Physics & Technology of the RAS, Moscow, Russia

As objects of study used two pieces of silicon wafers n-type substrate orientation (001) and electron density ( $n = 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ). Wafers were implanted  $^{64}\text{Zn}^+$  ions at a dose  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  and energy of 50 keV.  $\text{Zn}^+$  ion beam with a current density of  $50 \text{nA/cm}^2$  and a diameter of 2 mm was scanned over the substrate surface at an angle of  $7^\circ$ . To avoid amorphization during implantation, a target was heated to a temperature of 350–400 °C. The implanted samples were annealed for 1 hour in an atmosphere of dry oxygen at 800 °C and at 1000 °C.

Modification of ion-beam synthesized Zn nanoparticles in Si (001) by subsequent annealing was investigated with HRXTEM, EDAX, XRD methods.

The bright-field TEM images for as-implanted are shown in figure 1a. A damaged surface Si-layer thickness of about 200 nm with a high concentration of radiation defects is clearly visible (Fig. 1a). We did not observe the amorphized layer due to the hot implantation (a target temperature was of 350–400 °C). Zinc NPs coherent to the Si matrix were formed in the surface layer, as shown by the electron diffraction image in Fig. 1b. The depth where the NPs are located corresponds to the projected length ( $R_p$ ), calculated by TRIM (TRANSPORT of Ions in Matter) code. At the same time the thickness of the disordered area is larger than a predicted one.

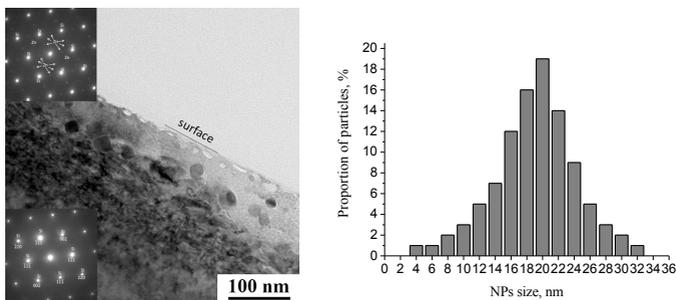


Figure 1 – a) Bright-field image of a cross-section of silicon after implantation of Zn, b) the distribution of zinc particles after implantation in the surface Si-layer by size.

Fig.1b shows the distribution of Zn particle size. The maximum of the distribution corresponds - 20 nm.

XRD measurements in an out-of-plane grazing-incidence (GID) geometry revealed Zn NPs with a size of  $\sim 20$  nm (Fig.2a). A strong peak of Zn (101) reflection is present in the diffraction pattern that confirms coherence of Zn NPs to the Si matrix.

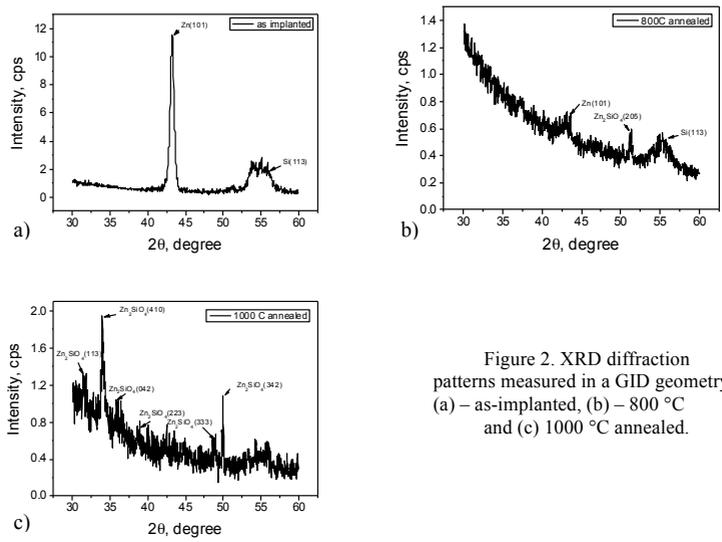


Figure 2. XRD diffraction patterns measured in a GID geometry (a) – as-implanted, (b) – 800 °C and (c) 1000 °C annealed.

In addition to the above, analysis of PL spectra (fig.3) shows a peak at a wavelength of 340 nm, which corresponds to a small glow of defects and confirms the results of XRD and HRTEM.

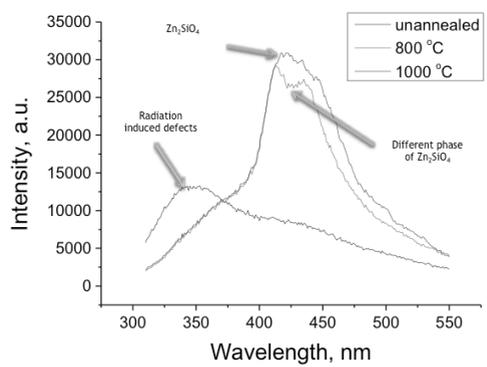


Figure 3. PL spectra for Si implanted by Zn, Si implanted Zn and subsequent annealing in O<sub>2</sub> at 800 °C and 1000 °C.

Annealing leads to structural changes in the defect layer, which is clearly seen in Fig.4. After annealing at 800 °C was appeared new small particles on the surface with size of 2-5 nm (Fig.4b). Si-layer is thickness of ~ 40 nm. Particles of zinc remain coherent to Si matrix, but an intensity of Zn(101) peak decreases drastically. Also, after annealing in oxygen air at a temperature of 800 °C a partial oxidation of Zn NPs, accompanied by the formation of a new phase  $Zn_2SiO_4$ , is observed (Fig.5b).

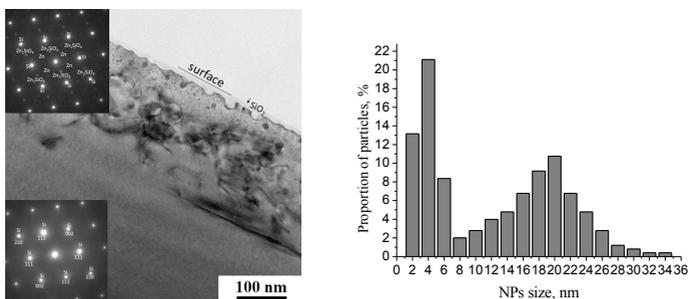


Figure 4. (a) - Bright-field HR cross-section Si-layer after Zn implantation and annealing in O<sub>2</sub> at 800°C, (b) - the distribution of Zn and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> particles after implantation zinc and annealing in O<sub>2</sub> at 800°C by size.

After 1h annealing in dry oxygen air at 800 °C XRD (Fig.2b) confirmed the simultaneous presence of Zn and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phases. Part of large Zn NPs transforms to Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase. The intensity of Zn(101) peak decreased drastically. PL spectrum in Fig.3 has a forked peak at a wavelength of 430 nm, which corresponds to a different phase modifications Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

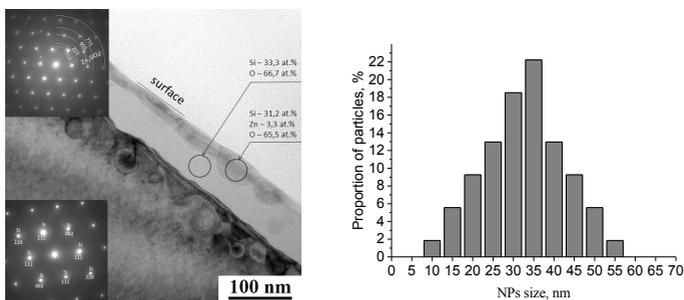


Figure 5. (a) - Bright-field HR cross-section Si-layer after Zn implantation and annealing in O<sub>2</sub> at 1000°C, (b) - the distribution of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> particles after implantation zinc and annealing in O<sub>2</sub> at 1000°C by size.

After 1h annealing in dry oxygen air at 1000 °C XRD revealed a complete transformation of Zn NPs into particles of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase (Fig. 2c). The presence of various reflections of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase confirms that the NPs are fully incoherent to the Si matrix. NPs size is about of 30-35 nm (Fig. 5b). TEM shows surface SiO<sub>2</sub>-layer locally enriched by amorphous Zn phase (Fig. 5a). During all the annealing conditions we observed evolution NPs from Zn to Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fig.6). NPs oxidation is from its surface (Fig. 6(b-c)). Increasing the annealing temperature up to 1000°C leads to the complete oxidation from Zn to Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase (Fig.6d)

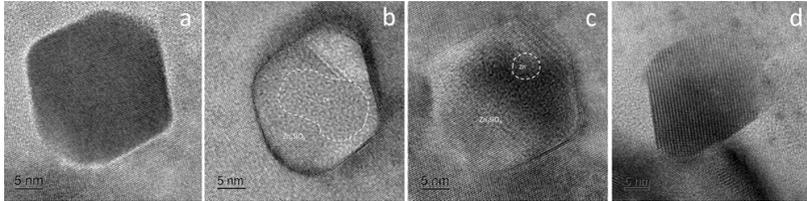


Figure 6 - Evolution NPs from Zn to Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (a-d).

As a result, hot implantation of <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup> ions with a dose of 5x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> and energy of 50 keV in a Si(001) substrate at 350°C allowed to avoid formation of an amorphous layer. This mode of implantation leads to the formation metal Zn NP with sizes ranging from 3 to 30 nm at a depth of Rp=40nm in Si matrix. Subsequent annealing at 800°C in an oxygen air leads to oxidation of Zn into the Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase with retaining the coherence of silicon. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanoparticles have a spherical shape, the formation is going on the bound "NP Zn - Si matrix". Further annealing at 1000 °C leads to the complete oxidation of the Zn NPs and their transformation into NPs of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase which is fully incoherent to Si matrix. Additionally, thermal SiO<sub>2</sub>-layer grows on the surface. This layer is locally enriched by amorphous Zn.

1. Y.Y. Shen, Y.Y. Zhang, D.C. Zhang, L.H. Zhang, C.L. Liu, Mater. Lett. 65 (2011) 3323.
2. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. Mater. Lett. V. 222 (2011) 96.
3. Zollo G., Kalitzova M., Manno D., Vitali G. J. Phys. D: Appl. Phys. V. 37 (2004) 2730.

**ВЛИЯНИЕ МИКРОНЕРОВНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СОСТАВ И  
ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК CdTe/Mo (111)**

**INFLUENCE OF MICROROUGHNESSES OF THE SURFACE ON COMPOSITION  
AND ELECTRON PROPERTIES OF CdTe/Mo (111) FILMS**

Ё.С. Эргашов<sup>1</sup>, Д.А. Ташмухамедова<sup>1</sup>, Ф.Г. Джурабекова<sup>2</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>1</sup>  
Y.S. Ergashov<sup>1</sup>, D.A. Tashmukhamedova<sup>1</sup>, F.G. Djurabekova<sup>2</sup>, B.E. Umirzakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кафедра «Теоретическая электротехника и электронные технологии», Ташкентский  
государственный технический университет, ул. Университетская, 2, г. Ташкент,  
Узбекистан, [ftmet@rambler.ru](mailto:ftmet@rambler.ru)*

<sup>2</sup>*Кафедра физики, Университет Хельсинки, Финляндия PO Box 43*

In work is studied change of composition, structure and properties of films CdTe as a result of bombardment by Ar<sup>+</sup> ions in a combination with annealing. It is established, that after technological processing surface CdTe becomes essentially smooth, stoichiometric composition and properties come nearer to that for perfect films of CdTe.

Эпитаксиальные пленки CdTe и трехкомпонентные соединения на их основе, полученные на различных подложках имеют перспективы в создании новых приборов микро-, нано- и оптоэлектроники. Поэтому в последние годы большое внимание уделяется изучению электронных и оптических свойств эпитаксиальных пленок CdTe и изменению этих свойств при различных внешних воздействиях [1 – 5]. При этом установлено, что свойства пленок наряду с составом и кристаллической структурой зависят от топографии и шероховатости поверхности. Одним из методов модификации свойств и создания наноразмерных структур на поверхности материалов различной природы является ионная бомбардировка [6, 7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния бомбардировки ионами Ag<sup>+</sup> на микроструктуру поверхности, на плотностные состояния валентных электронов и на эмиссионные свойства пленок CdTe/Mo (111).

В качестве объектов исследования использовались поликристаллические пленки CdTe n-типа с толщиной d = 1 мкм, выращенные методом газофазной эпитаксии на

поверхности Mo (111). Перед исследованием и ионной бомбардировкой пленки CdTe обезгаживались прогревом до  $T = 1100$  К. Для изменения структуры поверхности образцы облучались ионами  $Ag^+$  с энергией  $E_0 = 5$  кэВ под углом  $5 - 10^\circ$  относительно поверхности. Основные исследования проводились при вакууме не хуже  $10^{-6}$  Па с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) и измерением энергетических зависимостей коэффициентов ВЭЭ. Все технологические обработки (прогрев, ионная бомбардировка) и исследования проводились

На рис. 1 приведено РЭМ изображение поверхности хорошо обезгаженной пленки CdTe/Mo (111). Видно, что пленка состоит из отдельных зерен (блоков), которые имеют форму близкую к многограннику с латеральными размерами  $100 - 200$  нм [3]. Между зернами имеются поры различной формы с длиной от  $50 - 60$  до  $200 - 250$  нм. Оценка показывает, что неровности поверхности в среднем составляют  $50 - 60$  нм. При этом поверхностная концентрация Cd составляет  $\sim 45$  ат.%, Te  $\sim 52$  ат.%, O  $\sim 1$  ат.% и C  $\sim 2$  ат.%.

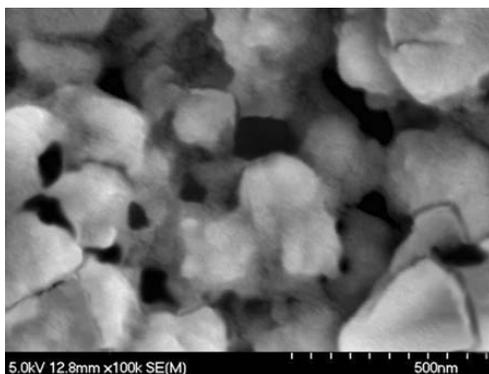


Рис. 1. РЭМ – изображение поверхности хорошо обезгаженной исходной пленки.

Распыление поверхности ионами  $Ag^+$  с  $E_0 = 5$  кэВ приводит к резкому изменению состава и микрорельефа поверхности CdTe. Из рис. 2 видно, что сначала с ростом дозы ионов от  $10^{14}$  до  $10^{15}$   $cm^{-2}$  поверхностная концентрация Te увеличивается на  $18 - 20$  ат.% (соответственно уменьшается  $C_{Cd}$ ), затем до  $D = 6 \cdot 10^{15}$   $cm^{-2}$  не меняется (Дальнейшее увеличение дозы вновь приводит к некоторому уменьшению  $C_{Te}$ ). При этом происходит полная аморфизация поверхности, уменьшение размеров зерен и пор

(большая часть пор полностью исчезает). После прогрева этой системы при  $T = 800$  К в течении 30 мин. поверхность становится существенно гладкой, размеры неровностей не превышают 20 – 30 нм, а размеры зерен составляют 20 – 40 нм.

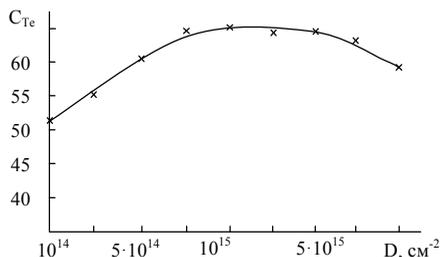


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации Te от дозы ионов для CdTe, обезгаженного ионом  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 5$  кэВ.

В таблице 1 приведены значения фотоэлектронной работы выхода, ширины запрещенной зоны, максимальное значение коэффициента ВЭЭ –  $\sigma_m$  и концентрация атомов Te и Cd.

Таблица 1.

Значения  $\Phi$ ,  $E_g$  и  $\sigma_m$  пленок CdTe до и после распыления ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 2$  кэВ

Параметры	CdTe исходный	$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{CdTe}$	
		до прогрева	после прогрева при $T = 800$ К
$\Phi$ , эВ	5,65	–	6,1
$\sigma_m$	1,8	1,2	1,95
$E_g$ , эВ	1,45	0,8	1,55
$C_{\text{Te}}/C_{\text{Cd}}$ , ат.%	52/45	71/26	50/48

Из таблицы видно, что значения  $E_g$  и  $\sigma_m$  исходной пленки после ионной бомбардировки существенно уменьшается. По-видимому, вследствие сильного разупорядочения приповерхностного слоя и обогащение этих слоев атомами Te в запрещенной зоне (вблизи дна зоны проводимости или (и) вблизи потолка валентной зоны) CdTe образуются различные дефектные уровни с большой плотностью. Наличие этих напряженных слоев резко изменяет электронные свойства пленок CdTe. После прогрева происходит релаксация напряженных слоев и стехиометрический состав поверхности, характерный для сравнительно совершенных поликристаллических пленок CdTe полностью восстанавливается.

Для этой пленки нами снимались фотоэлектронные спектры при  $h\nu = 10,8$  эВ (рис. 3). Видно, что положение потолка валентной зоны  $E_V$  относительно уровня вакуума  $E_B$  равно  $\sim 6,1$  эВ, а положения уровня Ферми  $E_F = 5,5$  эВ (Для определения  $E_F$  одновременно снимались спектры чистого Pd).

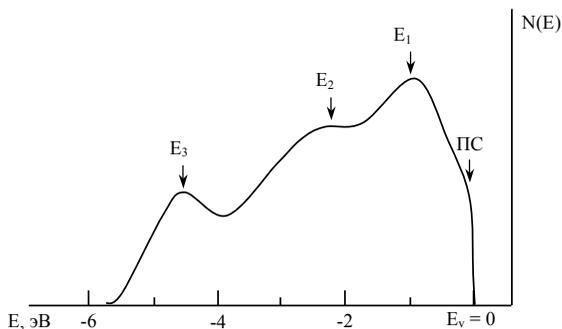


Рис. 3. Фотоэлектронный спектр пленки CdTe, полученный при постимплантационном отжиге.

Если учесть, что CdTe имеет n-тип проводимости можно полагать, что поверхностный изгиб зоны  $\delta$  составляет  $0,3 - 0,4$  эВ. В спектре обнаруживаются 4 явно выраженных особенностей. Мы предполагаем, что возникновение  $E_1$  связано с возбуждением  $5p$  - электронов Te,  $E_2$  - возбуждением  $5s$  - электронов Cd и  $E_3$  - возбуждением  $5s$  - электронов Te. Особенности в области  $E_{св} = 0,3 - 0,4$  эВ могут быть обусловлены возбуждением электронов из поверхностных состояний (ПС).

Таким образом, бомбардировка поверхности тонких пленок CdTe/Mo (111) ионами  $Ag^+$  в сочетании с отжигом позволяет получить гладкую поверхность с хорошим стехиометрическим составом. Исследования в этом направлении продолжаются.

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, Е.О. Еремина, Физика и техника полупроводников. 44 (2010) 978.
- [2] С.А.Музафарова, Ш.А.Мирсагатов, Ж.Жанабергенов, Физика твердого тела. 49 (2007) 1111.
- [3] В.П.Махний, Физика и техника полупроводников. 39 (2005) 826.
- [4] П.Н.Ткачук, Физика твердого тела. 42 (2000) 1961.
- [5] В.Н.Бабенцов, А.Байдуллаева, А.И.Власенко, С.И.Горбань, Б.К.Даулетмуратов, П.Е.Мозоль, Физика и техника полупроводников. 27 (1993) 1618.
- [6] Б.Е.Умирзаков, Д.А.Ташмухамедова, Д.М.Мураджабилов, Х.Х.Болтаев, Журнал технической физики. 83 (2013) 66.
- [7] S.B.Donaev, F.Djurabekova, D.A.Tashmukhamedova, В.Е.Умирзаков, Phys. Status Solidi C 12, 1-2 (2015) 89.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В ПЛЕНКАХ $\text{SiO}_2$ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

### INVESTIGATING OF PROCESSES OF CREATION NANODIMENSIONAL STRUCTURES IN $\text{SiO}_2$ FILMS AT ION-BOMBARDMENT

М.Б. Юсупжанова<sup>1</sup>, Д.А. Ташмухамедова<sup>1</sup>, М.Т. Нормурадов<sup>2</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>1</sup>  
M.B. Yusupjanova<sup>1</sup>, D.A. Tashmukhamedova<sup>1</sup>, M.T. Normuradov<sup>2</sup>, B.E. Umirzakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кафедра «Теоретическая электротехника и электронные технологии», Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2, г. Ташкент, Узбекистан, [ftmet@rambler.ru](mailto:ftmet@rambler.ru)*

<sup>2</sup>*Каршинский государственный университет*

In work influence of bombardment by  $\text{Ar}^+$  ions on composition and structure of surface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  is investigated. Obtained, that at high dose ion-bombardment on surface  $\text{SiO}_2$  thin film Si is formed.

В последние годы для синтеза наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностной области материалов часто используется низкоэнергетическая ионная имплантация в сочетании с отжигом. Особое внимание уделяется наноразмерным структурам Si и металлов в пленках  $\text{SiO}_2$ . Эти структуры имеют перспективы в создании новых электронных, оптических, оптоэлектронных устройств [1 – 3]. Известно, что при ионной имплантации в приповерхностном слое материалов образуются различные дефекты и неравновесные напряженные слои, наноразмерные структуры и граничные области с различными составами, а при последующем отжиге происходит отжиг дефектов, диффузия атомов, образование новых нанокристаллических фаз, структурно-фазовые превращения и др. Наблюдаемые эффекты сильно зависят от свойств и структуры матрицы, от типа, энергии и дозы ионов, от вида отжига и вакуумных условий. Нами ранее подробно изучено влияние имплантации ионов активных металлов на состав, структуру, эмиссионные и электрофизические свойства пленок  $\text{SiO}_2$  [4, 5]. В частности обнаружено образование в приповерхностной области нанокристаллических фаз Si и соединений типа  $\text{Si} - \text{Me} - \text{O}$ ,  $\text{Me} - \text{O}$  [5].

Данная работа посвящена изучению процессов происходящих при бомбардировке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ar}^+$ : механизмов образования новых нанокластерных фаз, их состава, физических свойств, электронной и кристаллической структуры. В основном использованы аморфные пленки  $\text{SiO}_2$ , созданные на поверхности Si (111) методом термического осаждения в атмосфере сухого кислорода. Ионная имплантация, отжиг (лазерный + температурный) и исследования с использованием методов ОЭС, СХПЭЭ, УФЭС проводились в одном и том же приборе в условиях сверхвысокого вакуума ( $P = 10^{-6}$  Па). РЭМ и АСМ – изображения снимались

на стандартных установках. Энергия ионов варьировалась в пределах 0,5 – 5 кэВ, а их доза –  $D = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

На рис. 1 приведены изменения концентрации атомов Si и O от дозы ионов  $\text{Ag}^+$  для  $\text{SiO}_2$ , облученного ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ . Видно, что в интервале  $D = 10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  интенсивность оже-пика кислорода монотонно уменьшается приближаясь к нулю, а оже-пик Si в этом интервале доз увеличивается и выходит на плато начиная с  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Это объясняется тем, что в результате бомбардировки ионами  $\text{Ag}^+$  в поверхностной области  $\text{SiO}_2$  происходит разрыв связей Si и O и кислород уходит из этих слоев в вакуум. В результате на поверхности  $\text{SiO}_2$  появляется тонкий слой Si. Что бы оценить толщину пленки Si снимались профили распределения атомов Si по глубине Si/SiO<sub>2</sub>.

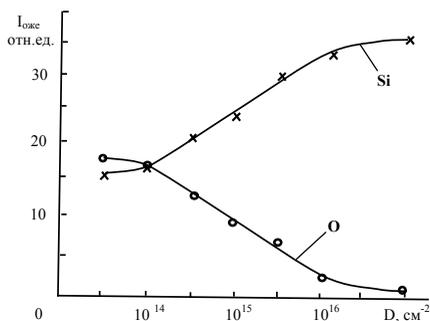


Рис. 1. Зависимость поверхностной концентрации атомов O и Si от дозы ионов  $\text{Ag}^+$ .  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ .

Из рис. 2 видно, что при бомбардировке  $\text{SiO}_2$  ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$  при  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (доза насыщения) толщина однородной пленки Si составляет 25 – 30 Å.

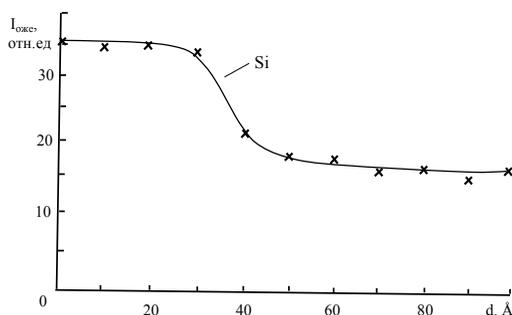


Рис. 2. Профиль распределения атомов Si по глубине для  $\text{SiO}_2$ , облученного ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$  при  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Между пленкой Si и матрицей ( $\text{SiO}_2$ ) формируется переходной слой окисла обогащенный атомами Si. Однако вследствие образования различных дефектов возникают напряжения, которые распространяются вглубь образца до 300 – 400 Å. На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности  $\text{SiO}_2$ , облученной ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Видно, что при низких дозах облучения формируются отдельные участки (кластерные фазы) обогащенные атомами Si. При высоких дозах ( $D \geq D_{\text{нас}} = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) вся поверхность покрывается атомами Si. При этом, хотя  $\text{SiO}_2$  аморфный, атомы Si образуют блочные структуры, характерные для поликристаллических поверхностей. При этом на ДБЭ картинах обнаруживались весьма размытые концентрические кольца.

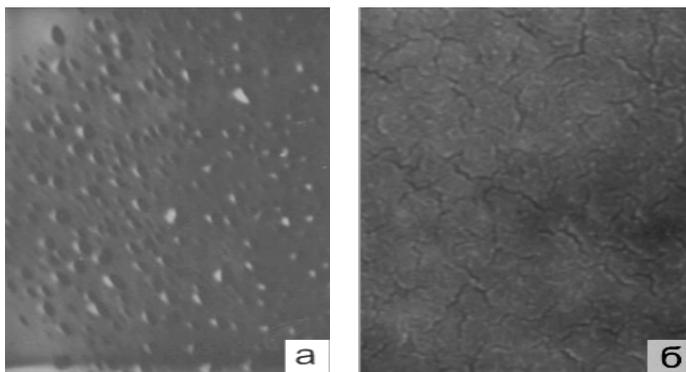


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности  $\text{SiO}_2$ , облученной ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Увеличение 100 000 раз.

По-видимому, при высоких дозах происходит некоторая релаксация напряжений, что приводит к частичному упорядочению приповерхностных слоев  $\text{SiO}_2$ . При этом может играть определенную роль локальный разогрев, происходящий на поверхности при ионной бомбардировке.

- [1] Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов и др., ФТТ. 53 (2011) 2294.
- [2] Д.Г. Громов, О.В. Пятилова, С.В. Булярский, А.Н. Белов, А.А. Раскин, ФТТ. 55 (2013) 562.
- [3] Ф.Ф. Комаров, Л.А. Власукова, О.В. Мильчанин, М. Моховиков, И. Пархоменко, Е. Вендлер, В. Веш, А. Мудрый, Труды XXI международной конференции. Ярославль, Россия. 2 (2013) 96.
- [4] Нормурадов М.Т., Умирзаков Б.Е. Энергетические спектры поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий. – Т.: ФАН, 1989. – 158 с.
- [5] Ё.С. Эргашов, Д.А. Ташмухамедова, Э. Раббимов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 4 (2015) 5.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>Секция №4. Имплантация ионов и модификация поверхности.....</b>	<b>5</b>
<b>K.Nordlund, A.Kuronen, M.W.Ullah, W.Ren, F.Djurabekova.</b> Ion irradiation of Si, GaN and Au nanowires: order-of-magnitude enhancements of damage production and sputtering.....	7
<b>V.P.Popov, V.A.Antonov, S.N.Podlesnyi, L.N.Safronov, I.N.Kupriyanov, Yu.N.Pal'yanov, R.A.Babunts, A.N.Anisimov.</b> Formation, properties and applications of NV-centers in ion-implanted diamond.....	13
<b>A.Debelle, N.Mejai, D.Bachiller-Perea, J.Channagiri, A.Boulle, S.Pellegrino, L.Thomé, G.Sattonnay, F.Garrido, D.Gosset, A.Declémy.</b> Modification of ceramic material surfaces under ion irradiation.....	20
<b>I.A.Kossyi.</b> Explosive emission phenomena on the plasma-metal interface. Physics and applications.....	25
<b>A.Yu.Azarov, A.Yu.Kuznetsov, X.L.Du, B.G.Svensson, E.V.Monakhov.</b> Diffusion and trapping of Zn vacancies and interstitials in ion implanted ZnO.	30
<b>J.B.Malherbe.</b> Some ion bombardment effects in SiC.....	34
<b>C.Bundesmann, R.Feder, H.Neumann.</b> The ion beam sputter deposition process of Ag.....	39
<b>T. Greber, R. Arulanantham, A. Hemmi, J. Osterwalder, M. Iannuzzi, H. Cun.</b> Low energy ion implantation beneath 2D materials like boron nitride or graphene: Nanotents and CAN opener effect.....	43
<b>V.A.Ivanov, A.S.Sakharov.</b> Microplasma discharge on a metal surface covered with a dielectric film: Experiment, theory, and applications.....	48
<b>A.Ainabayev, K.Dybyspayeva, S.Kirkpatrick, M.Walsh, Z.Insepov, A.F. Vyatkin</b> Radiation modification of graphene with gas cluster ion beams.....	52
<b>L.Pelaz, I.Santos, L.Marqués, M.Aboy, P.López, M. Ruiz.</b> Multiscale defect modeling: from fundamental properties to macroscopic effects.....	58
<b>V.V.Privezentsev, V.S.Kulikauskas, V.V.Zatekin, A.V.Goryachev, A.A.Batnikov.</b> Nanoparticle formation in Zn <sup>+</sup> ion hot implanted Si.....	62
<b>Nana Pradhan, S.K.Dubey.</b> Silicon ion irradiation into manganese implanted gallium nitride DMS.....	66
<b>Ф.Ф.Комаров, О.В.Мильчанин, В. А.Скуратов, М.А.Моховиков, А. Janse van Vuuren, J.N.Neethling, E.Wendler, Л.А.Власукова, И.Н.Пархоменко, В. Н.Ювченко.</b> Ионно-лучевое формирование и трековая модификация нанокластеров InAs в кремнии и диоксиде кремния.....	67
<b>В.В.Воробьев, Ю. Н.Осин, В. Ф.Валеев, В. И.Нуждин, А. Л.Степанов.</b> Структурные изменения и порообразование в кремнии при имплантации ионами серебра.....	71
<b>A.V.Naumkin, A.Yu.Pereyaslavtsev.</b> Ion-induced auger electron spectroscopy of some Al-Mg alloys.....	74

<b><u>P.A.Karaseov, A.I.Titov, K.V.Karabeshkin, M.W.Ullah, A.Kuronen, F.Djurabekova, K.Nordlund.</u></b> Experimental study and MD simulation of damage formation in GaN under atomic and molecular ion irradiation.....	78
<b><u>D.Sinelnikov, V.Kurnaev, D.Kolodko, N.Solovev.</u></b> Tungsten nano-fuzz surface degradation under ion beam.....	82
<b><u>Н.Д.Абросимова, Д.Ю.Зудин.</u></b> Влияние режимов имплантации водорода на геометрические параметры структур «кремний на изоляторе».....	86
<b><u>A.V.Alekseev, G.G.Gumarov, V.A.Shustov, V.Yu.Petukhov, V.I.Nuzdin.</u></b> Investigation of magnetic uniaxial anisotropy at ion-beam synthesis of iron silicides. ....	89
<b><u>D.Bachiller-Perea, L.Thomé, A.Debelle.</u></b> Damage processes in MgO irradiated with 1.2 MeV Au ions and effect of irradiation temperature.....	93
<b><u>В.И.Бачурин, С.А.Кривелевич.</u></b> Выбор параметров порядка при моделировании процессов фазообразования в двойных металлических системах в условиях ионной бомбардировки.....	96
<b><u>S.Biira, J.B.Malherbe, P.Crouse, J. van der Walt.</u></b> The impact of substrate temperature on the surface morphology and layer microstructure of ion-bombarded CVD polycrystalline zirconium carbide thin films.....	100
<b><u>В.В.Бобков, Л.П.Тищенко, Р.И.Старовойтов, Ю. И.Ковтуненко, Л.А.Гамаюнова.</u></b> Имплантация ионов дейтерия и гелия в конденсированные вольфрамовые покрытия при последовательном облучении.....	101
<b><u>Е.А.Боброва, А.В.Леонов, В. Н.Мордкович, А.П.Библашвили, Н.Д.Долидзе, К.Д.Щербачев.</u></b> Влияние химической природы имплантируемых ионов на радиационное дефектообразование в Si.....	105
<b><u>Yu.V.Borisyyuk, N.M.Oreshnikova, M.A.Berdnikova, A.V.Tumarkin, G.V.Khodachenko, A.A.Pisarev.</u></b> Plasma nitriding of titanium alloy $Ti_3Al_4V_2Mo$ .....	109
<b><u>А.И.Виленский, К.Г.Саббатовский.</u></b> Латентные треки тяжелых ионов в полиэтилентерефталате. ....	113
<b><u>Р.А.Валиков, А.С.Яшин, Б.А.Калин, Н.В.Волков.</u></b> Особенности модифицирования цилиндрической поверхности под воздействием радиального пучка ионов аргона с энергией до 5 кэВ.....	116
<b><u>Д.В.Гусейнов, С.А.Денисов, А.В.Нежданов, И.Н.Антонов, Д.И.Тетельбаум, П.А.Юнин, В. Н.Трушин, Д. О. Филатов, М.В.Степихова, З.Ф.Красильник, В. Г.Шенгуров.</u></b> Имплантируемые ионами $P^+$ слои германия на Si(100) для светоизлучающих приборов. ....	120
<b><u>В.И.Зиненко, Ю. А.Агафонов, В.В. Сарайкин.</u></b> Перераспределение атомов железа, имплантированных в кремний, вызванное облучением ионами гелия.....	124
<b><u>А.Е.Иешкин, В. С.Черныш, Ю. А.Ермаков, А.В.Молчанов, А.Е.Серебряков, М.В.Чиркин.</u></b> Прецизионное полирование поверхности ситалла пучками газовых кластерных ионов.....	128
<b><u>Т.С.Кавецкий, Ю.Ю.Кухаж, Я.Борц, А.Л.Степанов.</u></b> Нанонидентирование имплантированного ионами бора полиметилметакрилата в области проникновения индентора до 1100 нм... ..	132

<b>К.В.Карабешкин, П.А.Карасёв, А.И.Титов.</b> Структурные нарушения в кремнии при имплантации ионов $PF_n^+$ : част II.....	136
<b>В.С.Ковичак, Т.В. Панова.</b> Модификация поликристаллических оксидов металлов мощным ионным пучком.....	140
<b>С.А.Кривелевич, В.И.Бачурин.</b> Волны переброса и ионно-индуцированные фазовые переходы в двойных металлических системах..	144
<b>Ф.Н.Михайлов.</b> Оптимизация параметров при самосборке ЛЦУ методом молекулярной динамики в силовом поле «ReaxFF».....	149
<b>С.Ж.Ниматов, Д. С.Руми.</b> Исследование аморфизации-рекристаллизации поверхности Si(111) при низкоэнергетической ионной бомбардировке.....	152
<b>O.S.Odumowo, J.B.Malherbe, C.C.Theron, E.G.Njoroge, E.Wendler.</b> In-situ RBS studies of strontium implanted glassy carbon.....	156
<b>Б.Л.Оксенгендлер, Ф.Г.Джурабекова, С.Е.Максимов.</b> Особенности ионного распыления нанокристаллов и зона неустойчивости дефектов.....	160
<b>В.В.Поплавский, А.В.Дорожко, В. Г.Матыс.</b> Ионно-лучевое формирование электрокатализаторов для топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.....	164
<b>В.С.Просолович, Д. И.Бринкевич, В. Б.Оджаев, А.И.Простомолотов, Ю.Н.Янковский.</b> Ионно-индуцированные процессы на поверхности диазохинонволачного резиста.....	168
<b>V.I.Pryakhina, D.O.Alikin, I.S.Palitsin, S.A.Negashev, V.Ya.Shur.</b> Influence of $Ar^+$ ion irradiation on formation of domain structure in $LiNbO_3$ during polarization reversal.....	172
<b>В.И.Псарев, Л.А.Пархоменко.</b> Растворение и нуклеация дисперсных выделений в ионно-облученных сплавах.....	175
<b>А.В.Рогов, Ю.В.Капустин, Ю.В. Мартыненко.</b> Уменьшение дефектности нанокристаллитных покрытий на поликристаллических подложках после ионного распыления с одновременным напылением.....	179
<b>М.К.Рузибаева, Б.Е.Умирзаков.</b> Исследование профиля распределения имплантируемой примеси при высоких дозах облучения.....	183
<b>А.С.Рысбаев, Ж.Б.Хужаниязов, И.Р.Бекпулатов, Р.Ф.Файзуллаев, Ш.А.Талипова.</b> Термочувствительная структура, созданная имплантацией ионов $P^+$ и $B^+$ в Si(111).....	186
<b>А.С.Рысбаев, Ж.Б.Хужаниязов, И.Р.Бекпулатов, А.М.Рахимов.</b> Способ дополнительной очистки поверхности монокристаллов кремния..	190
<b>А.С.Рысбаев, Ж.Б.Хужаниязов, И.Р.Бекпулатов, Р.Ф.Файзуллаев.</b> Влияние термического и лазерного отжига на поверхностные свойства и профили распределения атомов P и B, имплантированных в Si(111).....	193
<b>A.A.Smirnov, S.I.Bozhko, A.M. Ionov, S.G.Protasova, S.V.Chekmazov, A.A.Kapustin.</b> Sb (111): surface evolution under ion etching.....	197
<b>Б.Е.Умирзаков, С.Ж.Ниматов, Х.Х.Болтаев, Б.Д.Донаев.</b> Исследование профиля распределения примесных атомов по глубине в многослойных системах на основе кремния.....	200

<b>Б.Ф.Фаррахов, Я.В.Фаттахов, М.Ф.Галаяутдинов.</b> Динамическая термометрия твердых тел на основе комбинации методов оптической дифракции и интерференции.....	203
<b>C.Herbig, E.H.Åhlgren, W.Jolie, C.Busse, J.Kotakoski, A.V.Krasheninnikov, T.Michely.</b> Low energy ion irradiation of supported 2D layers and their annealing.....	207
<b>T.T.Hlatshwayo, J.B.Malherbe, N.G. van der Berg, R.J.Kuhudzai, E.Wendler.</b> Diffusion of silver in bombardment-induced amorphous SiC.....	211
<b>И.П.Чернов, Е.В. Березнеева, Н.С.Пушилина, П.А.Белоглазова.</b> Модифицирование циркониевого сплава импульсными пучками заряженных частиц.....	213
<b>В.В.Чирков, Г.Г.Гумаров, В.Ю. Петухов, В. Ф.Валеев, А.Е.Денисов.</b> Магнитополяриметрические исследования ионно-синтезированных пленок силицидов кобальта.....	216
<b>А.А.Шемухин, А.В.Назаров, Ю.В. Балакшин, В. С.Черныш.</b> Дефектообразование и рекристаллизация в пленках кремния на сапфире при облучении ионами кремния.....	220
<b>А.Г.Широкова, Е. А.Богданова, В. М.Скачков, Л.А.Пасечник, С.В.Борисов, Н.А.Сабирзянов.</b> Создание биоактивных имплантатов различными методами.....	224
<b>K.D.Shcherbachev, E.A.Skryleva, D.A.Kiselev.</b> Influence of a chemical activity of implanted ions on a structure of a damaged Si surface of SIMOX substrates.....	228
<b>K.V.Eidelman, N.Yu.Tabachkova, K.D.Shcherbachev, V.V.Privezentsev.</b> Modification of ion-beam synthesized Zn nanoparticles in Si (001) by subsequent annealing.....	232
<b>Ё.С.Эргашов, Д. А.Ташмухамедова, Ф.Г.Джуробекова, Б.Е.Умирзаков.</b> Влияние микронеровностей поверхности на состав и электронные свойства пленок CdTe/Мо (111).....	236
<b>М.Б.Юсупжанова, Д. А.Ташмухамедова, М.Т.Нормурадов, Б.Е.Умирзаков.</b> Изучение процессов образования наноразмерных структур в пленках SiO <sub>2</sub> при ионной бомбардировке.....	240