

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

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

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

# Взаимодействие ионов с поверхностью

## ВИП-2021

Труды  
XXV Международной конференции

23 - 27 августа 2021 г.  
Москва, Россия

*Редакторы:*

Е.Ю. Зыкова

*Московский Государственный Университет*

П.А. Карасев

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет  
Российской академии наук*

А.И. Титов

*Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет*

В.Е. Юрасова

*Московский Государственный Университет*

Том 2

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

# **Ion-Surface Interactions**

## **ISI–2021**

Proceedings  
of the XXV International Conference

August 23–27, 2021  
Moscow, Russia

*Editors*

E.Yu. Zykova  
*Moscow State University*

P.A. Karaseov  
*St. Petersburg Academic University*

A.I. Titov  
*St. Petersburg State Polytechnic University*

V.E. Yurasova  
*Moscow State University*

Volume 2



*Секция 3. Имплантация ионов и модификация поверхности*

*Section 3. Ion implantation, surface modification and surface analysis*



## NANOPATTERNING OF CRYSTALLINE GE (001) SURFACES BY ION IRRADIATION AT OFF-NORMAL INCIDENCE

S. Facsko\*, D. Erb\*, R. de Schultz\*, K. Nordlund# and R.M. Bradley&

\* *Ion Beam Center, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden, Germany, e-mail: s.facsko@hzdr.de*

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

& *Department of Physics, Colorado State University, Fort Collins, USA*

Low energy ion irradiation induces the formation of periodic surface patterns. These nanopatterned surfaces exhibit periodicities in the range of a few tens to hundreds of nanometers - depending on the irradiation conditions - and are therefore promising templates for producing nanostructured thin films [1]. Amorphous material surfaces exhibit periodic ripple patterns with wave vector parallel to the ion beam direction for ion irradiation at incidence angles between  $50^\circ$  and  $70^\circ$  to the surface normal [2]. At normal incidence dot or hole patterns with hexagonal symmetry are observed, however only under special irradiation conditions [3]. At temperatures above the recrystallization temperature of the material, bulk defects are dynamically annealed and amorphization is prevented. In this case, ion irradiation is creating vacancies on the crystalline surface and the surface morphology is determined primarily by vacancy kinetics [4]. The diffusion of vacancies is now biased by the Ehrlich-Schwoebel (ES) barrier, i.e., an additional diffusion barrier to cross terrace steps, similar to the biased diffusion of ad-atoms on surfaces [5]. This regime is called reverse epitaxy [6], in analogy to the continuous deposition of atoms in molecular beam epitaxy, which can lead to growth of self-organized 3D nanostructures.

The resulting structures are typically inverse pyramids which are growing into the surface. The symmetry of these patterns is given by the underlying symmetry of the crystalline surface. Hence, checkerboard patterns appear on the Ge (001) surface, oriented in the  $\langle 100 \rangle$  directions (Fig. 1 left). On the Ge (111) surface facets with a threefold symmetry evolve (Fig. 1 right) [4].

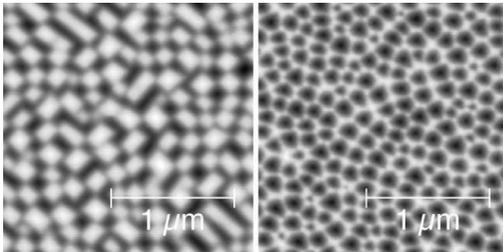


Figure 1. Atomic force microscopy images of ion induced patterns on crystalline Ge (001) (left) and Ge (111) (right) surface.

Recently, we investigated the formation of patterns on crystalline surfaces subject to ion irradiation at off-normal incidence, i.e., where surface the instability is determined both by the biased diffusion due to the ES barrier and by the incidence angle of the ion [7]. The question we wanted to answer is how the combination of anisotropic diffusion determined by the crystal structure and ballistic mass redistribution determined by the ion beam direction is influencing the surface patterning mechanisms. Furthermore, we wanted to check, if the continuum equation variants used typically for the ripple formation and for the reverse epitaxy pattern formation, respectively, can be combined to describe the experimental observation.

We therefore irradiated epi-ready Ge (001) surfaces, which were cleaned beforehand with ethanol, with 1 keV Ar<sup>+</sup> ions from a Kaufman-type ion source in a high vacuum chamber with a base pressure of 10<sup>-7</sup> mbar and a working Ar gas pressure of 2.5 × 10<sup>-4</sup> mbar. The irradiation temperature was 380° C, measured with a pyrometer before and after switching on the ion source. By reducing the heating power, we compensated for the additional heating of the sample by the ion beam. All samples were irradiated with an ion flux of 1 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> and a fluence of 1 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>. After irradiation, the samples were quenched to room temperature by immediately removing them from the heating stage. They were then transferred through air to a separate ultra-high vacuum Omicron scanning probe microscope where the surface topographies were imaged via atomic force microscopy in contact mode. The data were processed by means of the Gwyddion software package [8].

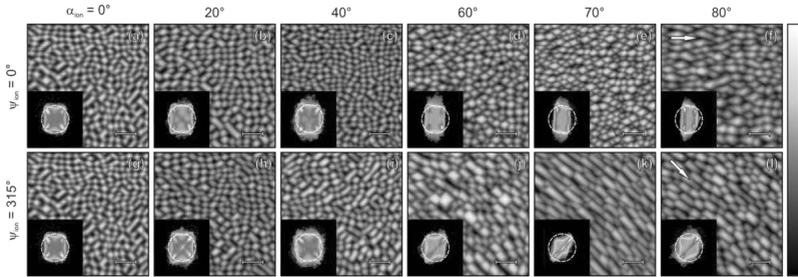


Figure 2. AFM topography images of Ge (001) surfaces after ion irradiation from an azimuthal direction parallel to  $\langle 110 \rangle$  (top) and  $\langle 100 \rangle$  (bottom), respectively, as indicated by the arrows in (f) and (l). All lateral scale bars are 500 nm long and the height scale range is (a,g,k) 25 nm, (b,c,h,j) 30 nm, (d-f,l) 35 nm. In the insets the corresponding 2D angular histograms of the surfaces are shown and the white ring indicates an out-of-plane inclination of 10° (from [7]).

Irradiations were performed at normal ion incidence and at polar incidence angles of  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$  and  $80^\circ$  for azimuthal ion incidence both along the  $\langle 100 \rangle$  and the  $\langle 110 \rangle$  crystal directions. The resulting surface topographies imaged by contact AFM and insets corresponding to the two-dimensional angular histograms are shown in Fig. 2. For normal incidence irradiation, the Ge (001) surface exhibits a dense checkerboard pattern of pyramidal pits and mounds and contains no horizontal surface areas. These faceted structures have rectangular bases with edges in the in-plane  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 010 \rangle$  orientations and tilted side walls with an inclination of approx.  $8^\circ$  with respect to the macroscopic horizontal surface plane [4]. The length ratio of the edges is close to 1 for most structures, while fewer structures are elongated in  $\langle 100 \rangle$  or  $\langle 010 \rangle$  directions. For both azimuthal ion beam directions, we observe a progressively larger elongation of the structures along the directions of the ion beam with increasing polar ion incidence angle. For irradiation along  $\langle 100 \rangle$ , the peak intensity, which is indicative of the relative surface area of facets with the given orientations, is strongly dependent on the ion incidence angle: At normal ion incidence, the peaks corresponding to the four facets of the pyramidal structures are of the same relative intensity. With increasing polar ion incidence angle, the intensity distribution becomes asymmetric with higher peak intensity for the facets which are oriented parallel to the incident ion beam. The peak positions, however, do not change significantly, indicating that the in-plane facet orientations and thereby the rectangular base shape of the pyramidal structures are preserved for all polar ion incidence angles. Thus, for off-normal ion incidence angles the pyramidal surface structures elongate along the azimuthal ion incidence direction. An exception from this general behavior is observed for an incidence angle of  $40^\circ$ , where the pyramidal structures are slightly elongated perpendicular to the azimuthal ion incidence orientation.

For irradiation along  $\langle 110 \rangle$  (Fig. 2 bottom) both positions and intensities of the histogram peaks depend on the polar ion incidence angle: At  $80^\circ$  incidence, the relative peak intensity is larger for the facets which are facing the incident ion beam, while it is smaller for the facets which are averted from the ion beam. Simultaneously, the peak positions are changing notably by about  $+20^\circ$  for the facets facing the incident ion beam and by about  $-20^\circ$  for the facets averted from the ion beam. Thus, for irradiation along  $\langle 110 \rangle$  at large polar ion incidence angles the pyramidal structures assume a distinctly rhomboidal base shape and the facets facing the ion beam are of larger relative area than those on the opposite side.

For the development of the local surface height  $h(x,y,t)$  with time we choose a deterministic continuum equation which combines the well-known Kuramoto-Sivashinsky equation for ion

beam erosion [9] with the continuum equation used in the reverse epitaxy regime for describing checkerboard patterns on Ge (001) surfaces [6]:

$$h_t = -v_0 + \nu_x h_{xx} + \nu_y h_{yy} + \lambda_x h_x^2 + \lambda_y h_y^2 - \sigma \nabla^2 (\nabla h)^2 - \kappa \nabla^4 h - \nabla \left[ \begin{array}{l} \Omega_1 h_x (1 - \Omega_3 h_x^3) \\ \Omega_2 h_y (1 - \Omega_4 h_y^3) \end{array} \right]$$

where the subscript to  $h$  denotes partial derivatives. The equation includes a constant erosion rate  $v_0$ , which can be omitted, the Bradley-Harper terms with the negative surface tensions  $\nu_x$  and  $\nu_y$ , responsible for the ripple formation on amorphized surfaces [10], ballistic terms for the tilt-dependent sputtering rate with the nonlinear coefficients  $\lambda_x$  and  $\lambda_y$ , followed by the nonlinear conserved diffusional term with coefficient  $\sigma$  and the isotropic Herring-Mullins diffusion term with coefficient  $\kappa$  [10]. The last term in the equation is an anisotropic term describing the biased diffusion on the Ge (001) surface due to the ES barrier. This term has been introduced in analogy with the continuum description of mound evolution in epitaxial growth [6]. Here, it is responsible for the formation of pyramids and inverse pyramids in a checkerboard kind of pattern. The up-down symmetry is broken, when  $\sigma \neq 0$ . For the two different azimuthal irradiation directions, the ballistic term has to be rotated with respect to the crystalline in-plane  $\langle 100 \rangle$  direction.

The coefficients  $\lambda_x$  and  $\lambda_y$  have been obtained by molecular-dynamics simulations with the open source PARCAS MD code [11]. For each incoming angle, 300 ions were simulated to obtain a sputtering yield with reasonably small statistical uncertainty and the angle dependence was fitted with the empirical Yamamura sputter yield function [12] from which  $\lambda_x$  and  $\lambda_y$  can be calculated as functions of the polar ion incidence angle [13] (Fig. 3).

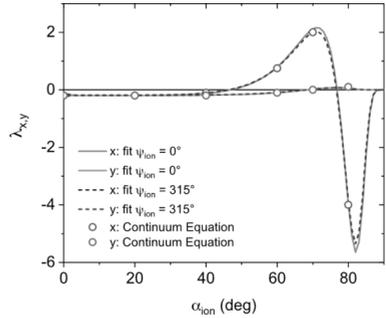


Figure 3. Dependence of  $\lambda_{x,y}$  on the ion incidence angle as derived from fitting the angle-dependent sputter yields (from [7]).

By means of numerical integration of the continuum equation, we simulated the surface topographies of crystalline Ge (001) resulting from ion irradiation at two azimuthal directions and different polar incidence angles. We chose  $\nu_{x,y} = 0$  because the Bradley-Harper instability

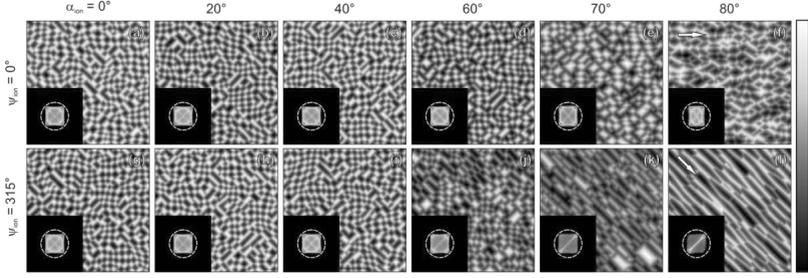


Figure 4. Results of numerical integration of the continuum equation: Simulated surface topographies for Ge (001) after ion irradiation from an azimuthal direction parallel to  $\langle 110 \rangle$  (top) and  $\langle 100 \rangle$  crystal directions (bottom), respectively, at polar ion incidence angles as indicated. The height scale range in arbitrary units is (a-c,g-j) 2 (d,f,k,l) 3, (e) 4. The insets show the corresponding 2D angular histograms of the surfaces, with the white ring indicating an out-of-plane inclination of  $\theta' = 10^\circ$  ([from 7]).

is negligible for this specific irradiation conditions,  $\sigma = 0$  neglecting diffusive effects as a source for possible up-down asymmetry,  $\kappa = 1$ ,  $\Omega_1 = \Omega_2 = 1$ ,  $\Omega_3 = \Omega_4 = 80$ , and  $\lambda_x(\alpha_{ion})$ ,  $\lambda_y(\alpha_{ion})$  as shown in Fig. 3 as open symbols. In [6] the conserved nonlinear term with  $\sigma \neq 0$  was considered in the continuum equation and showed how diffusion leads to up-down symmetry breaking when increasing the surface temperature on Ge (001).

The simulated topographies for a series of polar ion incidence angles are shown in Fig. 4, where the insets display the corresponding two-dimensional angular histograms of the surface heights. We find good qualitative agreement with the experimental results shown in Fig. 2 for the range of polar incidence angles from  $0^\circ$  to  $70^\circ$ . For  $80^\circ$  incidence angle, however, the topography appears inverted, and especially for irradiation along  $\langle 100 \rangle$  the simulated structures are much more elongated than the experimentally observed ones. The series of histograms show the same trend of changing relative peak height for irradiation along  $\langle 100 \rangle$  and changing peak position for irradiation along  $\langle 110 \rangle$ . Also, the out-of-plane facet inclinations of the simulated surfaces follow the same general trend as seen in the experimental data for both irradiation directions.

In conclusion, we have examined nanopatterned crystalline Ge (001) surfaces after low-energy ion irradiation at different polar ion incidence angles and for two distinct azimuthal ion beam directions. We compared their topographies with simulated surface topographies by a combined continuum equation including ballistic and anisotropic diffusion effects due to the ES barrier. The coefficients for the tilt-depend sputtering were derived from molecular

dynamics simulations. This anisotropic continuum equation reproduced fairly well the experimental results by changing only the coefficients for angle-dependent sputter erosion, demonstrating the importance of this ballistic mechanism for ion-induced nanopattern formation on crystalline surfaces at off-normal angles of incidence.

1. J. Fassbender, T. Strache, M.O. Liedke, D. Marko, S. Wintz, K. Lenz, A. Keller, S. Facsko, I. Monch, J. McCord, *New Journal of Physics* 11, 125002 (2009).
2. W.L. Chan and E. Chason, *J. Appl. Phys.* 101, 121301 (2007).
3. M. Fritzsche, A. Muecklich, S. Facsko, *Appl. Phys. Lett.* 100, 223108 (2012).
4. X. Ou, K.-H. Heinig, R. Hübner, J. Grenzer, X. Wang, M. Helm, J. Fassbender, and S. Facsko, *Nanoscale* 7, 18928 (2015).
5. J. Villain, *J Phys I* 1, 19 (1991).
6. X. Ou, A. Keller, M. Helm, J. Fassbender, and S. Facsko, *Phys. Rev. Lett.* 111, 016101 (2013).
7. D. Erb, R. De Schultz, A. Ilinov, K. Nordlund, R.M. Bradley, and S. Facsko, *Phys. Rev. B* 102, 165422 (2020).
8. D. Nečas and P. Klapetek, *Central European Journal of Physics* 10, 181 (2012).
9. R. Cuerno and A.L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4746 (1995).
10. R.M. Bradley and J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 2390 (1988).
11. The PARCAS code is available open source at gitlab, <https://gitlab.com/acclab/parcas/>.
12. Y. Yamamura and S. Shindo, *Radiation Effects* 80, 57 (2006).
13. D.A. Pearson and R.M. Bradley, *J. Phys.: Condens. Matter* 27, 015010 (2014).

## KEY ROLE OF ION BEAM TECHNOLOGIES FOR APPLICATION IN MICROELECTRONICS, OPTICS AND SENSORS

A. Macková<sup>a,b\*</sup>, A. Jagerová<sup>a,b</sup>, P. Malinsky<sup>a,b</sup>, M. Cutroneo<sup>a</sup>, P. Nekvindová<sup>c</sup>, A. Michalcová<sup>d</sup>, V. Holý<sup>c</sup>, Z. Sofer<sup>c</sup>, S. Akhmalaliev<sup>d</sup>, R. Böttger<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Nuclear Physics Institute of the Czech Academy of Sciences, v. v. i., 250 68 Řež, Czech Republic*

<sup>b</sup>*Department of Physics, Faculty of Science, J.E. Purkinje University, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Czech Republic*

<sup>c</sup>*Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology, 166 28 Prague, Czech Republic*

<sup>d</sup>*Department of Metals and Corrosion Engineering, University of Chemistry and Technology, 166 28 Prague, Czech Republic*

<sup>e</sup>*Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University Ke Karlovu 5, 121 16 Prague 2, Czech Republic*

<sup>f</sup>*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328, Dresden, Germany*

### 1. Introduction

Due to its versatility, the ion beam technology is an attractive and commonly used method for the incorporation of various ions into a single- and nano-crystal ZnO structure, bulk ZnO nanostructuring, optical active particle/defects engineering, surface nano-patterning and lithography. The latter one is nowadays important as well in semiconductors as in graphene oxide. Both so distinct materials find their application in sensing and bionics applications with the functionalization via ion beam technology. Metal oxides based efficient photocatalysts can be an efficient green approach for relieving the negative environmental influence of organic pollutants on the ecosystem [1,2]. Noble metal nanoparticles can expand the light absorption range of ZnO and can greatly enhance the ZnO photocatalytic activity given their plasmonic or luminescence properties [3, 4], a use of enriched ZnO nanostructures as nanosized biosensors has also been explored for the detection of different biological molecules [5]. Defect clustering and engineering, dopant interaction with defects in ZnO after ion implantation/irradiation allow formation of doped-nanocrystallites to be controlled and tuned in ZnO.

Graphene-like materials have aroused significant interest for supercapacitors and ultrasensitive gas detectors because of their remarkably high carrier mobility, extraordinary surface area, 2D structure and cost-effective easy-to-prepare nanoscale morphologies [6]. Graphene oxide (GO) is decorated with epoxides and hydroxyls on basal planes and carbonyls and carboxyls on the edges, which increase the hydrophilicity of GO and consequently enhance its sensitivity to water molecules [6]. Ion lithography can be successfully used for microscale device preparation in GO prospective for flexible electronics as well as for sensing applications [6, 7]. The

microscale capacitors in GO can respond to external stimuli, such as voltage, mechanical deformation, temperature, light and electrochemical reduction/oxidation processes [8]. In both above mentioned materials the ion beam technology has been successfully used for nano and microstructuring, optical response tuning and surface nano-patterning/lithography enabling new prospective applications [3, 8, 9, 10].

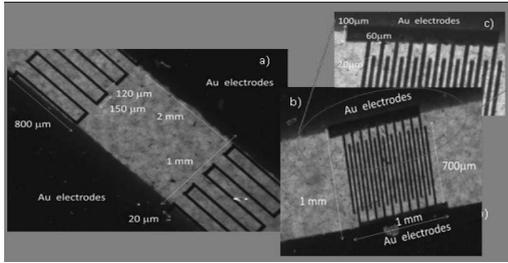
## 2. Experiment

### ZnO

ZnO single-crystal facets labelled as *c*-ZnO, *a*-ZnO and *m*-ZnO (see Figure 3 – left upper part), respectively were implanted with Au-ions using the energy of 0.4 and 1 MeV at the fluence range of  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  -  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  off axis, using a Tandetron accelerator and 200 keV implanter in Nuclear Physics Institute of CAS, Prague and Ion Beam Center, HZDR Dresden-Rossendorf, respectively. The implanted samples were subsequently annealed at ambient atmosphere at 600 °C for 1 hour. Additional irradiation using O-ions with the energy of 10 MeV and the ion fluence of  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  has been applied for ZnO facets implanted with 1MeV Au-ions. Rutherford Back-scattering Spectrometry in the channelling mode (RBS-C) has been used for elemental depth profiling and structure analysis. Raman analysis of structural modification was performed using a solid-state Nd:YAG laser (wavelength: 532 nm). X-ray diffraction (XRD) was utilised for the study of the crystal-structure modification of the pristine ZnO, ZnO:Au annealed and the O-ion irradiated samples. TEM samples were prepared from the implanted side of ZnO scratched by a diamond indenter and the removed particles were ground by the Agate pestle and mortar. The samples were observed by a Jeol 2200FS microscope.

### Graphene oxide

The permanganate oxidation method (modified Hummers method) was used for GO preparation. The ion-beam writing was performed using 5 MeV C, with a current of 250 pA, in a micro-beam chamber based on the OM70 system (Oxford Microbeams, Ltd). The microscale capacitors were drawn between two Au contacts see the optical images in Figure 1. The surface morphology and roughness of the pristine and the modified GO were determined with scanning electron microscopy (SEM). Detailed chemical composition, chemical bond modification and structure modification were followed on the broad beam irradiated GO counterparts using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement, RBS, elastic recoil detection analysis (ERDA) and Raman spectroscopy. The capacitance of the structures prepared was determined using a frequency dependence measurements of the output voltage of a high pass filter with the constant current of 0.5 mA.



**Figure 1**

Optical microscope images of the GO microcapacitor examples prepared by the C-ion, 5MeV via ion beam lithography.

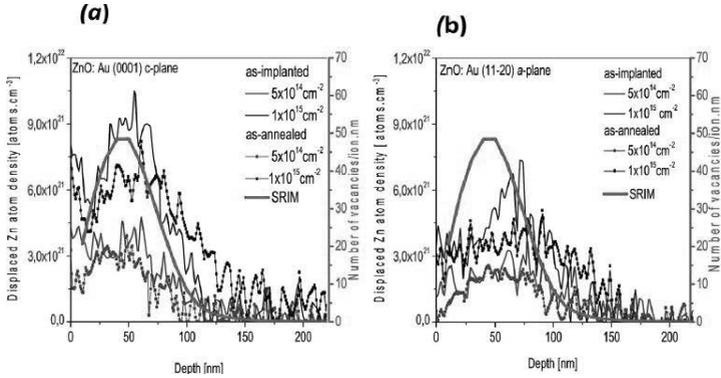
### 3. Results and Conclusions

#### ZnO

The polar ZnO surfaces exhibit polarization resulting in potentially detrimental effects on the probability of radiative recombination influencing optical properties. Due to this, the nonpolar planes such as *a-plane* (11-20) and *m-plane* (10-10) become attractive as no spontaneous polarization fields affect them [3]. It arises from the results that the different orientation of the surface of the single-crystal ZnO towards the incident 0.4 MeV Au-ion beam results in different structure damage. In our case, ZnO was doped with relatively high fluences of heavy gold ions; therefore, we can assume the formation of thermally stable extended defects such as particular basal loops and linear dislocations, according to [11, 12]. The thermal stability of the resulting defects is related to the relatively low annealing temperature. The post-implantation damage and its thermal stability in *c-plane* and *a-plane* ZnO was evidenced by RBS/C, where the Zn-displaced atom density was extracted see Figure 2.

Raman spectroscopy showed the most significant damage in ZnO *m-plane* which has been corroborated with RBS/C analysis as well. RBS/C is sensitive to some kind of defects distorting the channelling effect; these defects thus seem to be less present in *a-plane* ZnO. Raman spectroscopy has identified mainly the oxygen sub-lattice distortion in ZnO caused by phonons attributed to the oxygen vibration parallel to basal planes in non-polar ZnO orientations. Mentioned observations lead to assumption that in polar *c-plane* ZnO, the damage is associated with the movement of the Zn atoms to the interstitial sites, with the displacement of oxygen atoms being lower. ZnO various facets (see Figure 3 – left upper corner) were also implanted with 1MeV Au-ions and subsequently annealed. Afterwards, the high energy O-ion irradiation was applied. TEM analysis has confirmed the presence of spherical metallic Au clusters with the size of about 4–10 nm see Figure 4 – left bottom corner. Diffraction patterns, which were done from Au nanoparticles, confirm gold *hcp* structure see Figure 3 (bottom part). However, this structure of gold is not common, it occurs when gold grows on other hexagonal substrates

[13]. Actually very similar shape and size of gold nanoparticles were found in all studied crystallographic orientations of ZnO.

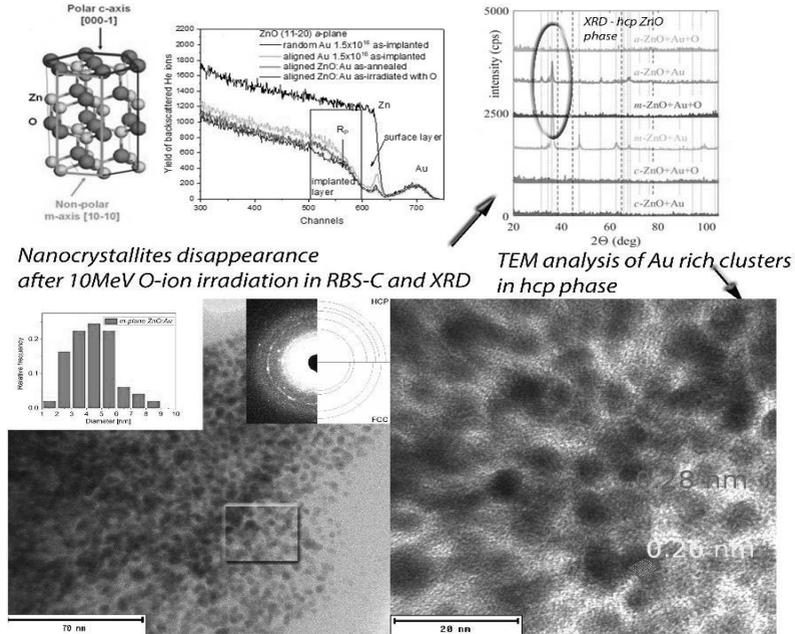


**Figure 2** The density profiles of the displaced Zn atom for various ion-implantation fluences determined from RBS/C spectra for as-implanted and as-annealed samples in *c-plane* ZnO a) and *a-plane* ZnO as implanted with 0.4 Au-ions and annealed (overtaken from [3]).

RBS-C has identified greater damage in the Zn sublattice closer to the projected range of ions in *c-plane* ZnO after Au implantation and annealing, where point defects typically appear; direct dechannelling is more pronounced there than in *a-plane* ZnO; these defects can then migrate into the depth and cause extended defect creation [11, 12]. On the contrary, *a-plane* ZnO exhibited lower damage created beyond the projected range. After the O-ion irradiation, RBS-C did not reveal an increase in the disorder; on the contrary, a slight damage decrease was observed in non-polar *a-* and *m-plane* ZnO see Figure 3 (upper part in the middle). XRD analysis confirmed the distinct defect character in various ZnO orientations: i) spherical-defect clusters caused a compressive strain in as-implanted and annealed *c-plane* ZnO, and even increased compression with the appearance of the vertical strain depth profile after O-irradiation was evidenced; ii) a new polycrystalline phase was identified in *a-plane* ZnO in the depth corresponding to the Au-ion range; RBS-C indicated the disappearance of this additional phase after O-ion irradiation without significant enhancement of the introduced vertical deformation (strain).

**Figure 3** ZnO crystalline orientations – left upper corner. RBS-C spectrum of *a-plane* ZnO after 1MeV Au-ion implantation and the sub-sequent O-ion irradiation – upper middle part. XRD analysis shows new polycrystalline phase appearance in *a-* and *m-plane* ZnO – right upper part. TEM analysis of Au

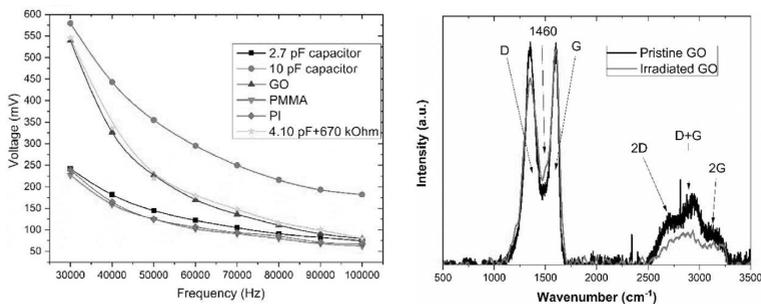
nanoparticle sizes and structure in *m*-plane ZnO: Au after annealing – bottom part. The picture is overtaken from [10].



### Graphene oxide

We have prepared capacitor-like microstructures and the electric properties of these structures were measured by conventional methods and compared with those of commercially produced ceramic capacitors with the capacitance 2.7 and 10 pF (see Figure 4 – on the left). In non-conductive GO, the ion irradiation leads to the removal of functional oxygen species and GO reduction accompanied by the carbonisation of the irradiated parts and the creation of new carbon bonds leading to a change of electric conductivity. Therefore, the irradiated and well-organised parts can function as capacitor electrodes while the non-irradiated parts work as an embedded dielectric. The decrease of D band and D+G bands connected to disordered structure in GO comparison with G band associated with graphene structure has been followed in Raman spectrum (see Figure 4 – on the right). The microstructure with the highest measured capacitance of about 4 pF was prepared on the GO surface. We have shown that the carbon-ion

microlithography is a simple, rapid and green method for the fabrication of an analogue electronic microdevice with no need for masks, templates or post-processing [8].



**Figure 4** The capacitance measurement of microcapacitors prepared in GO and polymers (PMMA, PI) – on the left. Raman spectrum of GO irradiated with C-ions 5MeV shows modification of the characteristics phonon peaks; overtaken from [3].

#### Acknowledgement

The research has been carried out at the CANAM (Centre of Accelerators and Nuclear Analytical Methods) infrastructure. This publication was supported by the project GACR No. 19-02482S.

#### References:

1. J.Liu, Y.Wang, J.Ma, Y.Peng, A.Wan, *Journal of Alloys and Compounds* 783 (2019) 898.
2. M.Samadi, M.Zirak, A.Naseri, E.Khorashadizade, A.Z.Moshfegh, *Thin Solid Films* 605 (2016) 2.
3. A. Macková, P. Malinský, A. Jagerová et al, *Vacuum* 169 (2019) 108892.
4. L.Ma, S.Chen, Y.Shao, Y.L.Chen, M.X.Liu, H.X.Li, T.L.Mao, S.J.Ding, *Catalysts* 8 (2018) 634.
5. E.Danielson, V.Dhamodharan, A. Porkovich, P. Kumar et al, *Sci. Rep.* 9 (2019) 17370.
6. D. Zhang, J. Tong, B. Xia, Q. Xue, *Sensor Actuat B-Chem.* 203 (2014) 263–270.
7. A. Lamberti, F. Perrucci, M. Caprioli, M. Serrapede, M. Fontana, S. Bianco, S. Ferrero, E. Tresso, *Nanotechnology* 28 (2017) 174002.
8. P. Malinský, A. Romanenko, A. Macková et al, *Applied Surface Science* 528 (2020) 146802.
9. P. Nekvindová, J. Cajzl, A. Macková, et al, *Journal of Alloys and Compounds* 816 (2020) 152455.
10. A.Macková, A.Jagerová, P.Malinsky, M.Cutroneo, J.Flaks, P.Nekvindová, A.Míchalcová, V.Holý, T.Košutová, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22(41) (2020) 23563-23573.
11. A.Yu Azarov, E.Wendler, A.Yu Kuznetsov, B.G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 052101.
12. A.Yu Azarov, A.Hallén, X.L.Du, P.Rauwel, A.Yu Kuznetsov, B.G. Svensson, *J. Appl. Phys.* 115 (7) (2014) 073512.
13. B. Jany, N. Gauquelin, T. Willhammar, M. Nikiel, K. H. W. van den Bos, et al, *Sci. Rep.* 7 (2017) 42420.

## RADIATION DAMAGE AND THIN FILM STRESS IN ION IMPLANTED LAYERS

E. Wendler

*Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik,  
Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany, e-mail: elke.wendler@uni-jena.de*

The idea of detecting thin-film stress by measuring the macroscopic bending of the sample, on which the film is deposited, goes back to the early paper of Stoney [1]. Janssen et al. [2] presented a more recent review about the theory of sample bending and its applications. This paper celebrates the 100th anniversary of the Stoney equation for thin-film stress. This equation gives the relation between the depth-integrated stress  $S$  of a thin film or layer and the radius of curvature of the bent sample,  $R$ , by

$$S = \int_0^{d_l} \sigma(z) dz = \frac{Y_s d_s}{6R}.$$

The biaxial stress  $\sigma$  of the layer is integrated over depth  $z$  up to the thickness  $d_l$  of the layer.  $d_s$  denotes the thickness of the substrate.  $Y_s$  is the biaxial Young modulus of the substrate, which is given by  $Y_s = E_0 / (1 - \nu_0)$  for crystalline semiconductors [3] with  $E_0$  and  $\nu_0$  referring to elastic modulus and Poisson ratio, respectively.

Stoney's equation was widely used for studying the mechanical properties of thin films on various substrates (see e.g. [2, 4, 5] and references therein) by measuring the radius of curvature of the bent sample. Finally, this technique entered the field of ion beam physics. It has been used to measure the depth-integrated stress  $S$  of implanted layers as a function of the ion fluence  $N_i$ . The damage-induced evolution of  $S$  was analysed e.g. for ion implanted Silicon (Si) [6, 7], SiO<sub>2</sub> [8, 9, 10], Germanium (Ge) [11] and Lithiumniobate [12].

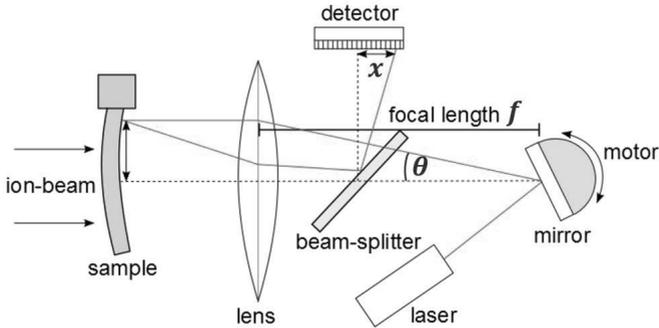


Fig. 1 Experimental set-up for measuring the radius of curvature  $R$  of a sample from the backside while the sample is exposed to an ion beam from the front-side.

The experimental set-up used at our institute for measuring the sample bending during ion irradiation is shown in Fig. 1. A similar set-up was used in the previous studies mentioned above (see e.g. [6]). The radius of curvature can be measured in-situ from the backside of the sample while the sample is implanted at the front-side. A laser beam scans the backside of the sample by periodically varying the angular position of a mirror (see Fig. 1). The reflected light is registered on a position-sensitive detector. The position  $x$  of the reflected light is related to the angle  $\theta$  of the mirror by  $x = 4 f^2 \theta / R$  with  $f$  being the focal length of the lens used in the set-up and assuming spherical sample bending. Measuring  $x$  and  $\theta$  simultaneously, the derivative  $dx/d\theta$  allows for extracting the radius of curvature  $R$ . In our experiments, the samples (both sides polished) have a size of about  $3 \times 10 \text{ mm}^2$  and a thickness of  $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ .

Studying the evolution of stress during ion irradiation is interesting because of several reasons. (i) Any ion irradiation results in the formation of point defects, defect clusters up to complete amorphisation. The stress being connected with this damage bends semiconductor wafers, for example, which may have implications for the device production. But the occurring stress is especially crucial when implanting nanostructures [13]. Ion implantation can be also used to modify or adjust stress in deposited films [14]. This means there is some practical interest in understanding the relation between damage state and stress in ion implanted layers. (ii) Ion beam induced effects in materials have been studied since more than 60 years. Extended and improved experimental and numerical techniques are continuously applied for understanding the effect of energetic ions impinging into a solid. Herein in-situ techniques attracted special interest in the last years. Primary effects of ion beam induced damage formation can be investigated by means of in-situ techniques in combination with low temperatures or by systematically varying the temperature (see e.g. [15, 16]). In-situ analysis of stress induced by ion irradiation adds a new aspect which, in combination with other techniques quantifying damage such as Rutherford backscattering spectrometry in channeling mode (RBS/C), helps to understand the mechanisms of damage formation and transformation of damage into another type. (iii) Currently special nanocrystalline materials are of interest. For example, nanocrystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  amorphised by ion irradiation reveals interesting properties which make the system suitable for the formation of metasurfaces or nanopatterning [17, 18]. Our most recent work shows that also for these nanocrystalline layers sample bending and stress detection are well capable for analyzing ion irradiation induced effects. This is beneficial because several classical techniques such as RBS/C can not be applied in this case.

Most of the previous studies on stress evolution in ion irradiated crystalline materials were carried out under irradiation conditions which finally resulted in complete amorphisation of the irradiated layers (see [6, 11, 12]). Figure 2 shows the depth-integrated stress  $S$  (for short called stress in the following text) as a function of ion fluence for Ge irradiated with 3 MeV Iodine ions (data taken from Ref. [11]).

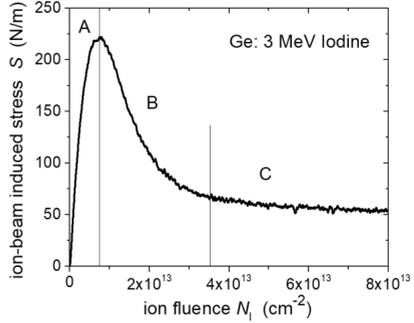


Fig. 2:  
Ion-beam induced, depth-integrated stress  $S$  versus ion fluence  $N_i$  for  $\langle 100 \rangle$  Ge irradiated with 3 MeV Iodine ions at room temperature (data taken from Ref. [11], thickness of implanted layer  $1.2 \mu\text{m}$ ).

The stress evolution as shown in Fig. 2 is typical for the case of ion-beam induced amorphisation (see also [6]). Three different ranges can be identified, which are marked by A, B and C. The increase of stress in range A is caused by a damage-induced reduction of the density. In most semiconductors defects cause an expansion of the lattice and also the corresponding amorphous phase has usually a lower density than the crystalline one. As the implanted layer is bound stiff to the unimplanted substrate, the sample bends inducing stress. Range B is characterised by a strong decrease of stress. This is usually attributed to plastic flow of the implanted layer. Plastic flow is driven by existing stress and would occur until the stress is reduced to zero. However, the measured stress-versus-fluence curves show a non-zero saturation range (C), which tends to be characterised by a continuous, but very slow decrease of stress with increasing ion fluence (see [6] to [12]). This means that besides plastic flow there must be a competing effect inhibiting the complete reduction of stress. For ion irradiated Silicon dioxide, the observed effects are explained by nonsaturating anisotropic deformation [8]. Finally it should be mentioned that a completely amorphised layer, as visible by RBS/C, is found for Ge irradiated with 3 MeV Iodine ions (see Fig. 2) at ion fluences above  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [11].

The stress evolution in ion irradiated semiconductors was also measured for irradiation conditions, under which amorphisation does not occur. This is shown in Fig. 3 which plots the stress induced in Si due to 32 keV H ion irradiation (part (a), data taken from [19]) and in

GaAs by 1 MeV Si ion irradiation (part (b), data taken from [20]). In both the corresponding papers it is clearly pointed out the implanted layers are characterized by a low level of crystalline damage (defective-crystalline material), i.e. heavily damaged or amorphous clusters do not occur.

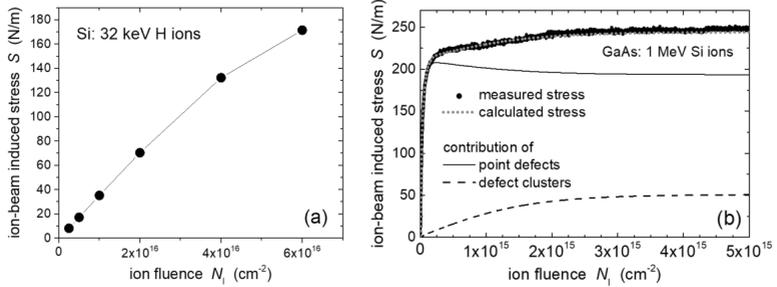


Fig. 3 Ion-beam induced, depth-integrated stress  $S$  versus ion fluence  $N_1$  for  $\langle 100 \rangle$  Si irradiated with 32 keV H ions (part (a), data taken from Ref. [19], thickness of the implanted layer  $\approx 0.45 \mu\text{m}$ ) and for  $\langle 100 \rangle$  GaAs irradiated with 1 MeV Si ions (part (b), data taken from Ref. [20], thickness of implanted layer  $1.2 \mu\text{m}$ ) at room temperature.

When comparing the stress values presented in Figs. 2 and 3 and taking into account the corresponding layer thicknesses, it is obvious that the observed stress is of the same order of magnitude. Within the ion fluence range investigated, no decrease of stress takes place in case of defective-crystalline material (see Fig. 3). This suggests that especially amorphous material is subject to plastic flow (Fig. 2). In case of GaAs irradiated with 1 MeV Si ions, the changes in slope of the stress-versus-fluence curve are explained by the transformation of individual point defects into small defect clusters (for details see [20]).

The analysis of stress introduced by ion-beam induced damage production in materials was accompanied by modelling of the stress-versus-fluence curves applying suitable differential equations (see [6] to [12] and [20]). Herein damage formation was taken into account by common rate equations (see e.g. [21]). Usually, for cases showing a stress evolution with increasing ion fluence as depicted in Fig. 2, only one type of damage was taken into account. In these cases amorphisation of the implanted layers did occur and the interpretation of the stress-versus-fluence curves with the ranges A,B and C, is as explained above. However, as also point defects or defect clusters in a crystalline matrix significantly increase the stress in the implanted layer, this type of damage can not be neglected when modelling stress-versus-fluence curves. This means for modelling the stress evolution with

increasing ion fluence in ion irradiated crystalline materials, more than one type of damage has to be taken into account. This was already done in Refs. [12, 20].

In our most recent work, we studied in more detail the stress evolution in crystalline Ge during amorphisation by irradiation with Silicon, Iodine or Gold ions of different ion energies at room temperature [22]. The measured stress curves are similar to that shown in Fig. 2. In order to fit the experimental data by model curves, two types of damage were taken into account: a defective-crystalline and an amorphous phase of Ge. Furthermore, on/off effects were included. An increase of stress occurs (in ranges B and C) when the ion beam is switched off, but the stress decreases back to its previous value when the ion is switched on again (see [6] for Si substrate and [11] for Ge substrate). Interestingly, this effect does not occur in non-amorphous, defective-crystalline GaAs [20]. This suggests that this on/off effect is related to the existence of amorphous material within the implanted layer. Based on the mentioned findings, a new interpretation of the effects causing the stress in the fluence ranges A, B and C is given [22]. As explained above, the reduction of density due to damage causes the increase of stress in range A. We assume that this density change is especially related to point defects and defect clusters in a widely crystalline surrounding (called defective-crystalline material). The decrease of stress in range B is attributed to the transformation of defect-crystalline into amorphous Ge. Once the ion irradiated Ge layer is completely amorphous, a constant stress is measured for higher ion fluences and the beam being off. This final value is representative for amorphous Ge. These results imply that defective-crystalline Ge exhibits a stronger efficiency in contributing to stress than amorphous Ge. Such an interpretation is in coincidence with one of the common pictures that amorphisation occurs when the local stress due to point defects or defect clusters exceeds some critical value (see e.g. [23]). Ion-beam induced plastic flow balanced by some kind of re-amorphisation occurs in amorphous Ge while the beam is on. However, these effects are reversible (on/off effect) and seem not to change the microstructure of the amorphous Ge. A differential equation is constructed partially basing on previous work cited above, which comprises all effects mentioned. It is found that the efficiency of amorphous Ge in contributing to stress is independent of the ion species implanted. Similar as found for ion irradiated Si [19] and GaAs [20], the data can not be reproduced when assuming a constant efficiency of defective-crystalline Ge in stress formation. In the presented talk, the fitting of stress-versus-fluence curves for various cases will be demonstrated. The resulting parameters and implications for ion-beam induced damage and stress evolution will be discussed in more detail.

- 
1. G.G. Stoney, Proc. R. Soc. Lond. A 82 (1909) 172.
  2. G.C.A.M. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooy, Thin Solid Films 517 (2009) 1858.
  3. W.A. Brantley, J. Appl. Phys. 44 (1973) 534.
  4. A. Witrouw, F. Spaepen, J. Appl. Phys. 74 (1993) 7154.
  5. M.M. de Lima, Jr., R.G. Lacerda, J. Vilcarromero, F.C. Marques, J. Appl. Phys. 86 (1999) 4936.
  6. C.A. Volkert, J. Appl. Phys. 70 (1991) 3521.
  7. C.A. Volkert, J. Appl. Phys. 74 (1993) 7107.
  8. E. Snoeks, A. Polman, C.A. Volkert, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2487.
  9. E. Snoeks, T. Weber, A. Cacciato, A. Polman, J. Appl. Phys. 78 (1995) 4723.
  10. M.L. Brongersma, E. Snoeks, T. van Dillen, A. Polman, J. Appl. Phys. 88 (2000) 59.
  11. T. Steinbach, A. Reupert, E. Schmidt, W. Wesch, Nucl. Instrum Methods in Phys Res. B 307 (2013) 194.
  12. E. Schmidt, T. Steinbach, W. Wesch, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 82014) 265302.
  13. C. Borschel, S. Spindler, D. Lerose, A. Bochmann, S.H. Christiansen, S. Nietzsche, M. Oertel, C. Ronning, Nanotechnol. 22 (2011) 185307.
  14. P.A. Karaseov, O.A. Podsvirov, K.V. Karabeshkin, A.Ya. Vinogradov, A.Yu. Azarov, N.N. Karasev, A.I. Titov, A.S. Smirnov, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B 268 (2010) 3107.
  15. E. Wendler, L. Wendler, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 192108.
  16. M. de los Reyes, R.D. Aughterson, D.J. Gregg, S.C. Middleburgh, N.J. Zaluzec, Ping Huai, C. Ren, G.R. Lumpkin, J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 5502.
  17. M. Hafermann, Ph. Schöppe, J. Rensberg, C. Ronning, ACS Photonics 5 (2018) 5103.
  18. M. Hafermann, M. Zapf, M. Ritzer, A. Printschler, Yue Luo, A. Ambrosio, W.L. Wilson, C. Ronning, ACS Appl. Nano Mater. 3 (2020) 4486.
  19. S. Reboh, F. Rieutord, L. Vignoud, F. Mazen, N. Cherkashin, M. Zussy, D. Landru and C. Deguet, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 181911.
  20. S. Creutzburg, E. Schmidt, P. Kutza, R. Loetzsch, I. Uschmann, A. Undisz, M. Rettenmayr, F. Gala, G. Zollo, A. Bouille, A. Debelle, and E. Wendler, Phys. Rev. B 99 (2019) 45205.
  21. W.J. Weber, E. Wendler, in Ion Beam Modification of Solids-Ion-Solid-Interaction and Radiation Damage, chap. 3, Springer 2016 (eds. W. Wesch, E. Wendler).
  22. A. Reupert, V. Lopez-Marcos, L. Wondraczek, C. Ronning, A. Undisz, M. Rettenmayr, E. Wendler, to be published.
  23. G. Hobler, G. Otto, Mater. Sci. Semicond. Process. 6 (2003) 1.

## QUANTUM TECHNOLOGIES BASED ON THE NV POINT DEFECTS CREATED IN DIAMOD BY IMPLANTED IONS

V.P. Popov\*, S.N. Podlesny\*, S.M. Tarkov\*, V.A. Antonov\*, I.A. Kartashov\*,  
I.N. Kupriyanov#, Yu. N. Palyanov#

\* *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Novosibirsk, Russia, e-mail: popov@isp.nsc.ru;*

# *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia*

The electric and optical active single complex centers with impurity and/or point defects or their ensembles in the semiconductor localized area are of great demand for artificial atoms with many unique properties for photonic crystals, magnetic and spin devices for quantum information processing, microelectromechanical systems (MEMS), single photon emitters and detectors and other sensors [1 - 5]. These centers should be located within the nanometer range accuracy in the subsurface or interlayer region to provide a random access to the centers or their ensembles by an electromagnetic or laser field. Ion implantation and heat treatment are the highly technological approach for fabricating these centers in diamond, silicon, silicon carbide, boron and gallium nitride, and in other semiconductors. The main disadvantage of these methods is a high residual defect concentration in the implanted diamond or other semiconductor layer, especially when this layer thickness is reduced to  $\sim 100$  nm. To suppressing the defect formation process in the upper layer, M. Liao *et al.* [3] used ions with energy below tens of keV, M. K. Zalalutdinov *et al.* used few hundreds of keV [6], while J. K. Kaneko *et al.* and N. Tsubouchi *et al.* used few MeV  $C^+$  ion implantations and a plasma-enhanced MPCVD process employed to grow an additional diamond epitaxial layer on the top of the implanted layer [4, 7]. If the primary point defect concentration exceeds the critical level for the lattice stability, the amorphization with a followed graphitization during the annealing process occurs [8]. Such imperfections could have a notable detrimental effect on the electric and optical properties of the centers and restrict their potential application in optoelectronics and spintronics [9 - 11].

The NV centers, which are a vacancy complex with a nitrogen atom in the nearest lattice site, were formed in a 200-500 nm thick near - surface layer of nitrogen-containing (100-150 ppm) (111) diamond plates (samples A) of type Ib by the irradiation with single energy  $H_2^+$  hydrogen ions with different energy (25-130 keV), fluence (from  $1 \times 10^{13}$   $cm^{-2}$  to  $3 \times 10^{17}$   $cm^{-2}$ ) and annealing at 800-1600°C in vacuum (LPHT) or at high pressures of 4-7 GPa and a temperature of 1200-1500°C. The NV centers in the high-purity type IIa (111) diamond (samples B) were created by the "hot" single or multiple energy  $N^+$  ion implantation at elevated temperatures  $T_{imp} = 450^\circ C$  with the single energy of 130 keV or the set of energies of

50, 100, 150 and 200 keV provided that a nitrogen atom concentration of Ns is  $\sim 200$  ppm at the peak or up to the depths of  $\sim 230$  nm, according to the SRIM calculations. Despite the increased implantation temperature, structural imperfections were observed in the cross section microimages of diamond plates up to the depth of 260 nm after the implantation. The crystal lattice was completely restored after the HPHT annealing at 1200 - 1500°C and 5 GPa during 1 hour according to the TEM data.

The shape and width of the zero phonon lines (ZPL) of the NV<sup>0</sup> (575 nm) and NV<sup>-</sup> (637 nm) centers practically do not change due to the residual defects in the thin near-surface layer of Ib diamond when irradiated with hydrogen ions at the doses of  $\Phi < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  after the annealing [12]. With an increase in the ion fluence  $\Phi > 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , the ZPL of the NV<sup>0</sup> centers were absent or strongly distorted in a number of samples due to the microresonator structure formation by the inclusions of the graphite phase R<sub>G</sub> (Fig.1a) and extended defects visible in the XTEM microimage (Fig.1b).

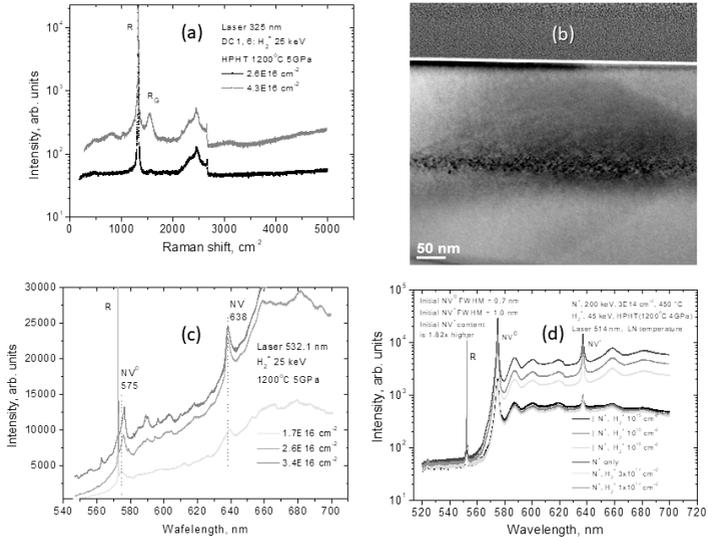


Figure 1 Raman scattering lines in Ia diamond (R) with the graphite phase inclusions (R<sub>G</sub>) after the irradiation with fluence  $\Phi > 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  of H<sub>2</sub><sup>+</sup> ions and after the HPHT annealing (a). Bright-field XTEM microimage of the cross-section after the irradiation with fluence  $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and the HPHT annealing (b). The occurrence of the interference and distortion of zero phonon lines (ZPL) of NV centers due to the microresonator structures on the defects.

The exciting laser wavelength is 532.1 nm (c). The same, but at LN temperature at the order of magnitude lower  $H_2^+$  ion doses are used and the exciting laser wavelength is 514.5 nm (c),

The line width and photoluminescence intensity also depend on the initial distribution of nitrogen atoms in the A samples (Fig.2). It can be heterogeneous due to the sectorial HPHT growth of the Ib type diamond, leading to the inhomogeneous formation of NV centers during the post-implantation HPHT annealing. In thin film B samples implanted with nitrogen, the photoluminescence uniformity is significantly higher than that in the bulk-doped crystals, but in low-temperature photoluminescence spectra, additional narrow phonon-free lines with phonon repeated shoulders are observed due to the vacancies capture by the clusters of nitrogen atoms ( $N_2V$ ,  $N_3V$ ) at a high concentration of the latter  $\sim 200$  ppm during post-implantation HPHT heat treatments (Fig. 3). Any additional defect absorption was absent in the nitrogen irradiated regions.

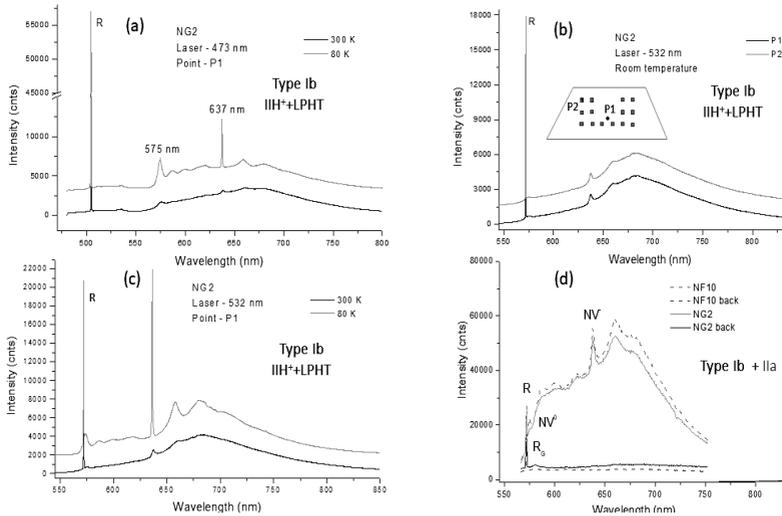


Figure 2. Photoluminescence spectra of the sample A at 80 and 300 K with the peaks of  $NV^0$ ,  $NV$ ,  $N_2V$ ,  $N_3V$  centers and single-phonon Raman scattering peaks in the diamond (R) and graphite ( $R_G$ ) lattices when excited by blue ( $\lambda = 473$  nm) (a) and green (b – d) laser ( $\lambda = 532$  nm) after the LPHT annealing at  $1300^\circ\text{C}$  for 1 h, the same, but with the B sample spectra after the HPHT annealing at  $1500^\circ\text{C}$ , 6 GPa for 1 hour. The inset is the diamond plate scheme with the additional  $N^+$  implanted  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  spots in order to two times increase  $N_s$  twice before annealing (b), “back” means the spectra from the back sides of the plates (d).

Increasing the annealing temperature to 1500 - 2000°C allows obtaining more narrow lines up to two hundred pm for their ensembles [10, 14]. But these high temperatures essentially decrease the NV center content due to their decomposition. To avoid the decrease, we used the HPHT annealing saving a high equilibrium vacancy concentration to suppress the decomposition. Our lowest values for FWHM for NV lines in hydrogen irradiated Ib samples were equal to 500 pm and 1.5 nm at LN and RT measurements and coincided with the same values for bulk Ib diamond with the same nitrogen content (~100 ppm) after the electron irradiation and annealing, while for the IIa samples implanted by nitrogen, the FWHM values were about two times lower (Fig. 2a, 3b).

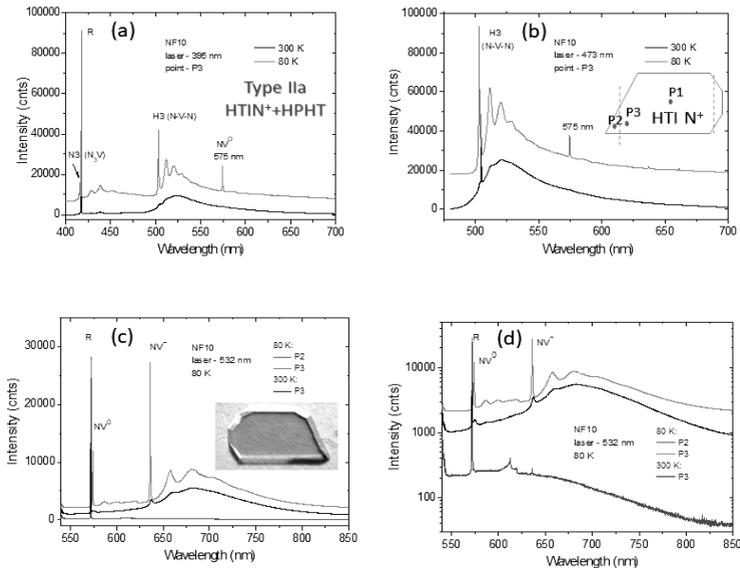


Figure 3. Photoluminescence spectra of the sample B at 80 and 300 K with NV<sup>0</sup>, NV<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>V, N<sub>3</sub>V center peaks and a peak of single-phonon Raman scattering (R) in the diamond lattice under excitation: (a) violet ( $\lambda = 396$  nm), (b) blue ( $\lambda = 473$  nm), and (c, d) green laser ( $\lambda = 532$  nm) with a high pressure and temperature after the annealing at 1500°C, 6 GPa for 1 hour. The insets are the measurement points with the N<sup>+</sup> implanted (b) and annealed (d) area.

In order to clarify the source of this additional broadening in Ib samples, we studied the optically detected magnetic resonance (ODMR) in the samples with same NV center content of 2-5 ppm. The ODMR spectra can be described by the Hamiltonian [15]:

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

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

The spin characteristics of the NV center ensembles in samples A and B were determined by the optically detected magnetic resonance (ODMR) on a home-made setup [12]. Initially, with a temporally constant microwave field and a stepwise variable frequency and a constant magnetic field, the ODMR spectra were determined in the ranges of 2.77-2.97 GHz and 0-12 G in order to accurately orient the magnetic field  $\mathbf{B}$  relative to the axis of the NV centers and to determine the ODMR contrast  $C = [I(0) - I(\text{MW})]/I(0)$ , where  $I(0)$  and  $I(\text{MW})$  are the photoluminescence NV<sup>-</sup> center intensities without or with the resonant MW field (Fig. 4a, b).

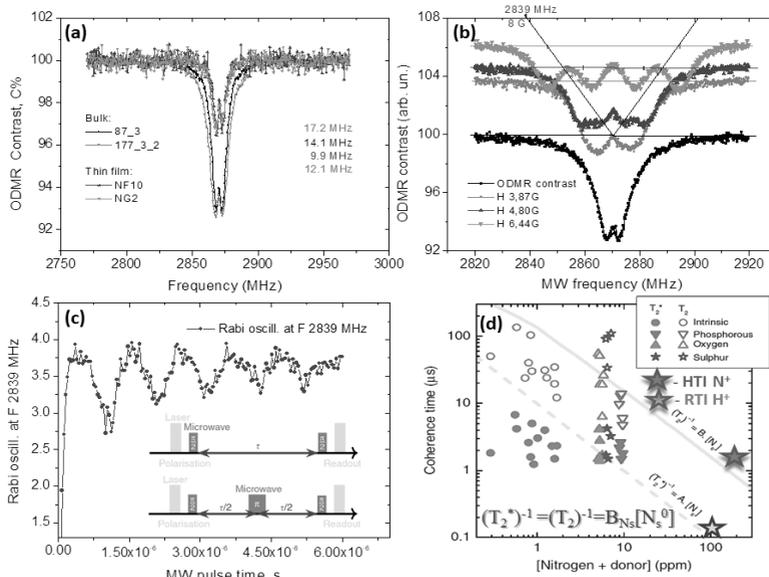


Figure 4. ODMR contrast  $C$  in the zero magnetic field ( $\mathbf{B} = 0$  G) for two bulk (111) diamond Ib plates with the donor nitrogen concentration  $N_s = 100$ -150 ppm and two thin layer samples A and B with  $N_s = 100$  and 200 ppm, respectively (a), ODMR contrast  $C$  in the magnetic field ( $B = 0$ -8 G) for sample B (b), Rabi contrast oscillations in the sample B in the magnetic field  $B = 8$  G at the microwave field resonant frequency 2839 MHz with the inserts of Ramsey and Hann pulse sequences (d), the dependences of the spin inhomogeneous

dephasing time  $T_2^*$  on the Ramsey sequence, and the spin coherence time  $T_2$  is marked as the large stars on the nitrogen donor concentration  $N_s$  in comparison with the data [16]

Then, the changes in the ODMR contrast  $C$  intensity were measured for three pulse sequences of laser and microwave signals to determine the Rabi oscillation period, the spin inhomogeneous dephasing time  $T_2^*$  from the Ramsey sequence and the spin coherence time  $T_2$  from the Hann sequence (spin echo) in the samples B (Fig. 4c, d), while the Rabi oscillation did not observed in the samples A.

The obtained results give clear evidence not only the high concentration of  $N_s$  and NV (200 and 5 ppm), but also the huge spin inhomogeneous dephasing time  $T_2^* = 1.5 \mu\text{s}$  that coincides with the spin coherence time ( $T_2$ ) for this  $N_s$  content. The  $T_2^*$  value is still the highest for the high  $N_s$  concentration in ion-implanted diamond. The suggested combination of “hot” nitrogen implantation and HPHT lattice recovering annealing is prospective not only for quantum magnetometers, but also for future quantum computer 3D NV matrixes after single ion implantations [11]. This work was supported by a large scale of project of the Russian Ministry of Science and Higher Education no. 2020-1902-01-058.

1. C. Chia, B. Machielse, B. Pingault, et al. *Semicond. and Semimetals*, 104 (2021) 219.
2. J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, et al. *Nature*, 455 (2008) 644.
3. M. Liao, S. Hishita, E. Watanabe, et al. *Adv. Mater.*, 22 (2010) 5393.
4. J. K. Kaneko, F. Fujita, Yu. Konno, et al. *Diamond Relat. Mater.*, 26 (2012) 45.
- 5., C. L. Degen, F. Reinhard, P. Cappellaro. *Reviews of Modern Phys.* 89 (2017) 035002.
6. M. K. Zalalutdinov, M. P. Ray, D. M. Photiadis et al. *Nano Letters*, 11 (2011).4304.
7. N. Tsubouchi, H. Umezawa, Yo. Mokuno, et al. *Diamond Relat. Mater.* 25 (2012) 119.
8. A. Lohrmann, S. Pezzagna, I. Dobrinets, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 99 (2011) 251106.
9. Drumm V. S., Alves A. D. C., Fairchild B. A., et al. *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011) 231904.
10. J. O. Orwa, C. Santori, K. M. C. Fu, et al. *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 083530.
11. S. Pezzagna, J. Meijer. *Appl. Phys. Reviews*, 8 (2021) 011308.
12. V.P. Popov, V.A. Antonov, L.N.Safronov, et al. In *Proc/ XXII Intern. Conf. on Ion-Surface Interactions ISI–2015, Moscow, Russia*, 2 ( 2015) 13.
13. V.P. Popov, A.K. Gutakovskii, V.A. Antonov, et al. *Int. J. Nanotechnol.*, 12 (2015) 226.
14. K. Ueda, M. Kasu. *Diamond and Relat. Mater.*, 17 (2008) 1269.
15. T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, et al. *Phys.Rev. B* 90 (2014) 081117(R).
16. T. Lühmann, R. John, R. Wunderlich, et al. *Nature Commun.*, 10 (2019) 4956.

## DOSE-RATE EFFECT IN $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A. Azarov, V. Venkatachalapathy, E. Monakhov and A. Kuznetsov

*University of Oslo, Centre for Materials Science and Nanotechnology,  
PO Box 1048 Blindern, N-0316 Oslo, Norway  
e-mail: [alexander.azarov@smn.uio.no](mailto:alexander.azarov@smn.uio.no)*

Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) belongs to a class of ultra wide bandgap semiconductor and, currently, attracts massive attention on behalf of its unique properties and promising applications for power electronics and optoelectronics [1]. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be crystallized in several polymorphs having different structure and physical properties. The monoclinic phase ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is the most stable one under normal conditions and, therefore, it has attracted most of the attention. In its turn, the monoclinic unit cell implies additional complexities with three nonequivalent different sites for O atoms and two - for Ga atoms, resulting in a broad spectrum of point defects, correlated with these sites. Thus, understanding intrinsic defects and their complexes is vital for the realization of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based electronic devices.

Ion bombardment provides a unique possibility to study basic properties of intrinsic defects in materials, since the accumulation of radiation defects depends on the balance between defect generation and dynamic annealing (defect annihilation) rates. In literature, ion irradiation was used to investigate intrinsic defect properties in Si [2], SiC [3], ZnO [4], etc. In the present experiment, we studied radiation defect dynamics in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varying such parameters as the ion flux ( $J$ ) and the irradiation temperature ( $T_i$ ) [5]. Indeed, the radiation disorder accumulation in a target depends on the ballistic processes of the “primary” defect generation, as well as on much slower processes of “secondary” defect formation and dynamic annealing; therefore, the interaction between defects generated in different collision cascades may affect the damage buildup in the sample. Importantly, the ion flux determines the average time interval between neighboring collision impacts, while the defect migration and annihilation obviously depend on the sample (irradiation) temperature. Thus, the measurements of the disorder accumulation as a function of  $J$  and  $T_i$  – known in literature as the “dose-rate effect” – may unveil several key material parameters; including, the dominant mechanisms of ion-induced defect formation/evolution, transitions between different defect accumulation stages, and the energetics of the corresponding processes.

The dose-rate effect was studied in monoclinic (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals (Tamura Corp.) implanted with 400 keV <sup>58</sup>Ni<sup>+</sup> ions in a wide range of  $J$  and  $T_i$ , while keeping the total accumulated ion dose constant at  $6 \times 10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup>. The samples were characterized by a

combination of the Rutherford backscattering spectrometry in channeling mode (RBS/C) and x-ray diffraction.

The role of the irradiation temperature on defect formation in (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples is illustrated by Fig. 1(a), showing the RBS/C spectra of samples implanted with Ni ions at

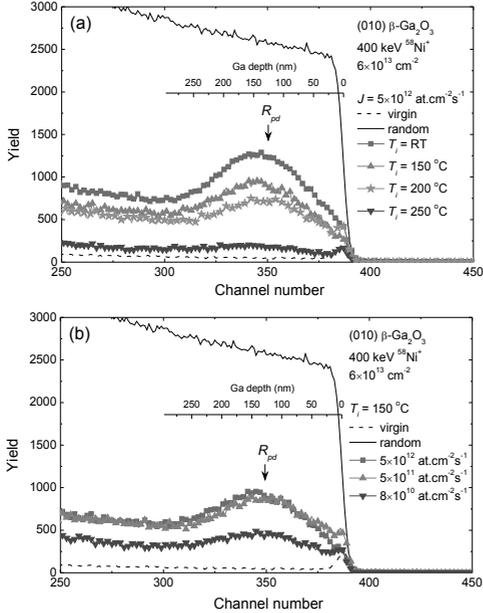


Fig. 1 Ga parts of the RBS/C spectra in (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implanted with  $6 \times 10^{13}$  Ni/cm<sup>2</sup> at 400 keV; (a) different irradiation temperatures keeping the same ion flux ( $J=5 \times 10^{12}$  at. cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) and (b) different ion fluxes keeping the same irradiation temperature ( $T_i=150$  °C). The random and virgin (unimplanted) spectra are shown for comparison. The maximum of the nuclear energy loss profile ( $R_{pd}$ ) predicted with the SRIM [6] simulations is shown in the panels in correlation with the Ga depth scale.

of the sample implanted at 250 °C becomes close to the virgin one.

A crucial role of the ion flux on defect formation is highlighted by Fig. 1(b), showing the RBS/C spectra of the samples implanted at 150 °C with different ion fluxes of Ni ions and clearly illustrating the dose-rate effect, i.e. decreasing disorder with lowering the flux, see Fig. 1(b).

different temperatures keeping all other irradiation parameters the same (note that only Ga-parts of the spectra are shown). As seen from Fig. 1(a), the spectra exhibit a Gaussian-like disorder peak, positioned close to the maximum of the nuclear energy loss profile ( $R_{pd}=125$  nm according to the SRIM code [6] simulations and marked by the arrows). The height of this peak is well below the amorphous level and the implants at elevated temperatures lead to prominent dynamic annealing; indeed, there is a decrease in the disorder accumulation already at 150 °C, as compared to that for room temperature implants (Fig. 1(a)). Further increase of the irradiation temperature ( $\geq 200$  °C) leads to lower disorder levels and the RBS/C spectrum

The whole set of data for all  $J$  and  $T_i$  used in our experiments are summarized in Fig. 2, with the maximum relative disorder deduced from the RBS/C results; specifically the data are

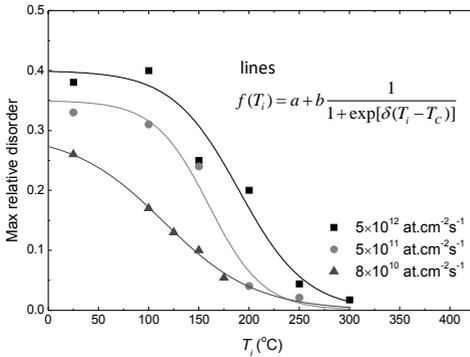


Fig. 2 Maximum relative disorder in (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implanted with 400 keV Ni ions to  $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (as deduced from the RBS/C spectra) as a function of the irradiation temperature.

by fitting the experimental data with an inverse exponential function shown in the inset to Fig. 2. The corresponding fits are plotted in the Fig. 2 with solid lines. The parameter  $\delta$  describes the width of the temperature region for each  $J$  where the dose-rate is maximal and the best fits were obtained for  $\delta$  in the range of  $0.02$ - $0.04 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ .

Fig. 3 shows the Arrhenius plot for the ion flux vs the critical transition temperature as

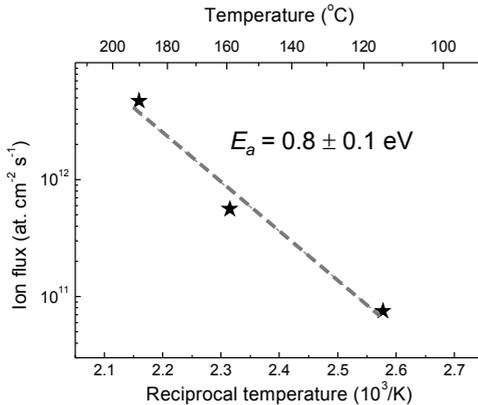


Fig. 3 Arrhenius plot for the ion flux vs the critical transition temperature as extracted from the fitting to the experimental data.

plotted as a function of  $T_i$  for three different  $J$  used in the present study. As expected, the data in Fig.2 move to higher temperatures with increasing ion flux. As known from literature, this type of plots illustrates the balance between defect generation and annihilation rates [5]. The corresponding critical transition temperature ( $T_c$ ) was calculated for each  $J$  according to a concept suggested in Ref. 5,

obtained from data in Fig. 2. It is seen that Fig. 3 reveals a trend characterized by an activation energy of  $E_a = 0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$ . Since the interaction between the defects generated in different collision cascades is limited by their diffusion, the obtained activation energy may be attributed to the dominating migration barrier of the intrinsic defects responsible for the disorder accumulation.

Clearly, all types of point defects, both in Ga and O sublattices can be generated in the collision cascades. However, the self-interstitials might be highly mobile at the temperatures used in our experiments [7]. Meanwhile, according to recent theoretical data, the migration barriers for the gallium ( $V_{\text{Ga}}$ ) and oxygen ( $V_{\text{O}}$ ) vacancies were estimated in the range of 0.5-2.3 and 1.2-4.0 eV, respectively [8]; notably the ranges are wide because of taking into consideration different charge states and migration paths for the defects. Importantly, the  $E_a$  value from Fig.3 is within the  $V_{\text{Ga}}$  migration barrier range, but out of the  $V_{\text{O}}$  range. Thus, taking into account the fact that we analyzed the disorder in Ga sublattice, we attribute  $E_a$  - the dose-rate effect activation energy - with the migration barrier for  $V_{\text{Ga}}$ . Thus, our results provide probably the first reliable experimental estimate of the migration barriers for  $V_{\text{Ga}}$  in  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , as reported in literature.

This work was performed within the Research Centre for Sustainable Solar Cell Technology (FME SuSolTech, project number 257639) and co-sponsored by the Research Council of Norway and industry partners. The Research Council of Norway is acknowledged for the support to the Norwegian Micro- and Nano-Fabrication Facility, NorFab, project number 295864.

1. S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, and M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.* **5** (2018) 011301.
2. A.I. Titov, A. Yu. Azarov, L.M. Nikulina, and S.O. Kucheyev, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 064111.
3. A. Yu. Kuznetsov, J. Wong-Leung, A. Hallen, C. Jagadish, and B.G. Svensson, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 7112.
4. A. Azarov, B.L. Aarseth, L. Vines, A. Hallén, E. Monakhov, and A. Kuznetsov, *J. Appl. Phys.* **125** (2019) 075703.
5. P.J. Schultz, C. Jagadish, M.C. Ridgway, R.G. Elliman, and J.S. Williams, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 9118.
6. J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods B* **268** (2010) 1818.
7. M.A. Blanco, M.B. Sahariah, H. Jiang, A. Costales, and R. Pandey, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 184103.
8. A. Kyrtsov, M. Matsubara, and E. Bellotti, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 245202.

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН  
ИЗ ПАН ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ  
SURFACE STRUCTURE MODIFICATION OF PAN BASED CARBON FIBERS  
BY HIGH FLUENCE ION IRRADIATION**

Н.Н. Андрианова<sup>1</sup>, А.М. Борисов<sup>1,2</sup>, А.В. Макунин<sup>3</sup>, Е.С. Машкова<sup>3</sup>, М.А. Овчинников<sup>3</sup>,  
Е.А. Высотина<sup>4</sup>  
N.N. Andrianova<sup>1</sup>, A.M. Borisov<sup>1,2</sup>, A.V. Makunin<sup>3</sup>, E.S. Mashkova<sup>3</sup>, M.A. Ovchinnikov<sup>3</sup>,  
E.A. Vysotina<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), 125993, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", 127055, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцина МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, ov.mikhail@gmail.com*

<sup>4</sup>*ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», 125438, Москва, Россия*

The surface patterns on PAN based carbon fibers under 30 keV C<sup>+</sup> and N<sup>+</sup> ions irradiation were studied experimentally. The presence of ion-induced corrugation wasn't observed after carbon-ion irradiation, as in over cases. The main reason for this is the absence of changes in the level of displacements per atom  $v(x)$  under carbon deposition conditions.

Значительный интерес исследований углеродных волокон из полиакрилонитрила (ПАН) обусловлен их широким использованием в качестве армирующих наполнителей в углерод-углеродных композитах, являющихся конструкционными материалами для ядерных реакторов, плазменного оборудования и аэрокосмической техники [1]. Особенность углеродных волокон из ПАН заключается в выраженной двухкомпонентной структуре, состоящей из турбостратного ядра и структурно совершенной текстурированной оболочки, образованной графитовыми слоями, ориентированными по поверхности волокна таким образом, что ось *c* графитовых кристаллитов направлена вдоль радиуса волокна. Радиационное воздействие на углеродные материалы приводит к сильным температурным зависимостям физико-механических свойств и формы материала, см., например, [1]. Известно также, что при облучении ионными пучками высокой интенсивности, в зависимости от числа первично внесенных радиационных нарушений (смещений на атом, СНА) и температуры облучения, в графитоподобных материалах происходят значительные изменения, как структуры, так и рельефа поверхности [2,3].

Для углеродных волокон из ПАН, в зависимости от параметров облучения, характерно образование периодического продольного и поперечного оси волокна

рельефа (гофрирования волокна) [4]. При этом была показана связь изменения топографии поверхности волокон с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения в виде двойникового кристаллитов и значительным влиянием формы профилей дефектообразования при облучении ионами инертных газов и азота [4,5]. Ключевая роль релаксации напряжений через пластические процессы, возникающие при ионном облучении в графитоподобных материалах и вызывающие широкий набор различных дефектных, в том числе трехмерных структур, подтверждается также рядом публикаций [6,7].

Настоящая работа продолжает исследование и анализ структурных и морфологических изменений при высокодозном облучении углеродных волокон из ПАН атомарными ионами углерода и азота, сравнивая их с известными данными по облучению ионами аргона и молекулярного азота [5].

Облучение ионами  $C^+$  и  $N^+$  с энергией 30 кэВ проводили по нормали к оси волокна на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [8]. Флуенсы облучения составляли  $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , температура облучения изменялась в диапазоне 200-600°C. Использовали образцы углеродного волокна из ПАН (Кулон, ВМН-4) и однонаправленного углерод-углеродного композита КУП-ВМ, армированного волокнами ВМН-4. Последующий анализ поверхности образцов проводился при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и лазерной гониофотометрии.

Для сравнения результатов облучений различными ионами и энергиями был проведен пересчет согласно программе SRIM профилей дефектообразования от глубины модифицирования  $\sigma_{\text{dam}}(x) \cdot n_0$  ( $\sigma_{\text{dam}}$  – сечение дефектообразования,  $n_0$  – атомная плотность) в профили смещений на атом  $v(x)$ , по методике, описанной в [4]. Результаты моделирования показывают существенную разницу в форме профилей  $v(x)$  для облучений ионами углерода и атомарного азота. Для атомарных ионов азота профиль  $v(x)$  соответствует по форме профилям для ионов аргона и молекулярного азота с максимумом на поверхности мишени [5]. Для профилей  $v(x)$  при облучении ионами углерода из-за коэффициента распыления графита  $Y < 1$  происходит напыление углерода на исходную поверхность волокна, что выражается в виде протяженного максимума на глубину напыленного слоя в зависимостях  $v(x)$ . Отметим, что максимальные число смещений ( $\sim 500$  СНА для атомарного азота и  $\sim 100$  СНА для углерода), больше порогового значения по гофрированию волокна азотом,  $\sim 60$  СНА [3].

На Рис.1 приведены РЭМ-изображения волокон ВМН-4 после облучения ионами атомарного азота и углерода с энергией 30 кэВ. Из снимков видна кардинальная разница в морфологии поверхности. Если для атомарного азота, как и для облучения молекулярным азотом, наблюдается гофрирование поверхности, то для углерода в интервале исследованных температур поверхность волокна сохраняет свою относительную гладкость. При этом текстура на поверхности волокна, облученного ионами углерода, при увеличении температуры облучения до 600°C, претерпевает лишь незначительные изменения.

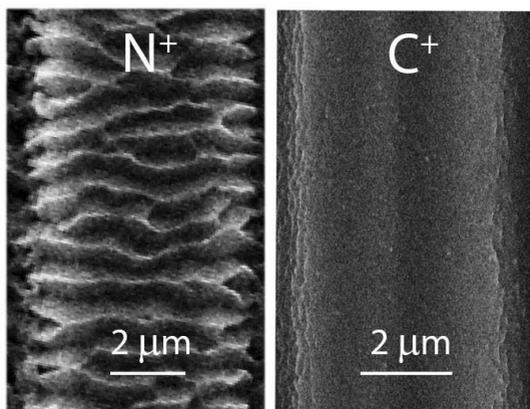


Рис.1 РЭМ-изображения углеродного волокна ВМН-4 после облучения ионами атомарного азота (слева) и углерода (справа) с энергией 30 кэВ при температурах 350 и 400°C, соответственно.

Анализ структуры образцов при помощи спектроскопии КРС показал, что в интервале температур 200-600°C для обоих случаев облучения происходит рекристаллизация графитоподобного слоя на поверхности волокна, более существенная при облучении ионами атомарного азота (Рис.2). Для случаев облучения углеродом характерно улучшение структуры поверхности с увеличением температуры облучения. Установленная наименьшая дефектность микроструктуры после облучения волокна ионами атомарного азота по сравнению с облучением молекулярными ионами азота [9] может означать формирование слоя довольно упорядоченного графитоподобного нитрида углерода.

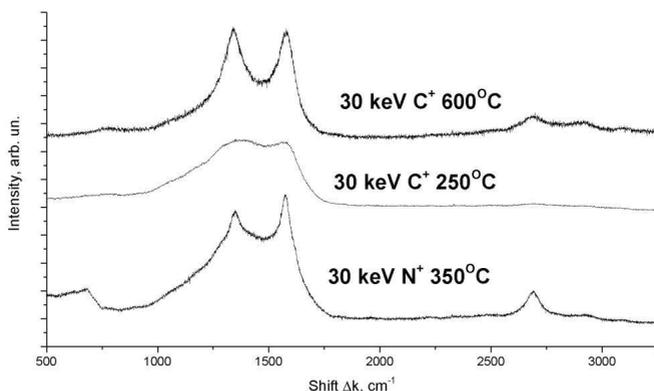


Рис.2 Спектры КРС после высокодозного облучения ионами азота и аргона.

Приведенные результаты исследований подтверждают значительное влияние распределения дефектов в модифицированном слое на тип ионно-индуцированной структуры. Причиной отсутствия гофрирования поверхности углеродного волокна при облучении ионами углерода может служить фактор отсутствия в растущем имплантированном слое изменений в распределении дефектов по глубине и связанных с этим радиационно-индуцированных размерных изменений, приводящих к механическим напряжениям в растущем поверхностном слое.

Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30058)

1. Yu.S. Virgil'ev, I.P. Kalyagina, Carbon-Carbon Composite Materials, Inorganic Materials. 2004. V.40. P. S33–S39.
2. А.М. Борисов, Ю.С. Виргильев, Е.С. Машкова. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2008. № 1. С.58-74.
3. N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova, et.al. Horizons in World Physics, Nova Science Publishers, 2013. V. 280. P. 171.
4. N. N. Andrianova, A. M. Borisov, E. S. Mashkova et. al. Vacuum. 2021. V. 188. Art. No. 110177.
5. А.М. Борисов, N.G. Chechenin, V.A. Kazakov, et.al. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2019. V. 460. P.132–136.
6. D.J. Bacon, A.S. Rao. The structure of graphite bombarded with light, gaseous ions. Journal of Nuclear Materials. 1980. V.91. 178-188.
7. D. Liu, D. Cherns, S. Johns, et. al. Carbon. 2021. V. 173. P. 215–231.
8. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
9. Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, В. А. Казаков и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 3. С. 20–26.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ SiO<sub>2</sub>,  
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Zn: ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ  
ПЕРЕСЫЩЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ**  
**STRUCTURE-PHASE COMPOSITION AND LUMINESCENCE OF SiO<sub>2</sub> LAYERS  
IMPLANTED WITH Zn IONS: INFLUENCE OF THE DEGREE OF  
SUPERSATURATION AND HEAT TREATMENT**

М.А. Моховиков<sup>1</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, О.В. Мильчанин<sup>1</sup>, И.Н. Пархоменко<sup>2</sup>,  
Л.А. Власукова<sup>2</sup>, В.А. Скуратов<sup>3</sup>, A. Janse van Vuuren<sup>4</sup>, Д.С. Королев<sup>5</sup>,  
E. Wendler<sup>6</sup>, А.В. Мудрый<sup>7</sup>  
М.А. Makhavikou<sup>1</sup>, F.F. Komarov<sup>1</sup>, O.V. Milchanin<sup>1</sup>, I.N. Parkhomenko<sup>2</sup>,  
L.A. Vlasukova<sup>2</sup>, V.A. Skuratov<sup>3</sup>, A. Janse van Vuuren<sup>4</sup>, D.S. Korolev<sup>5</sup>,  
E. Wendler<sup>6</sup>, A.V. Mudryi<sup>7</sup>

<sup>1</sup> *Лаборатория элионики, НИУ «Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко» БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь,  
e-mail: m.mohovikov@gmail.com*

<sup>2</sup> *Кафедра физической электроники и нанотехнологий, Белорусский государственный  
университет, пр-т Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь*

<sup>3</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

<sup>4</sup> *Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Nelson Mandela  
Metropolitan University, Port Elizabeth, South Africa*

<sup>5</sup> *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Россия,*

<sup>6</sup> *Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany*

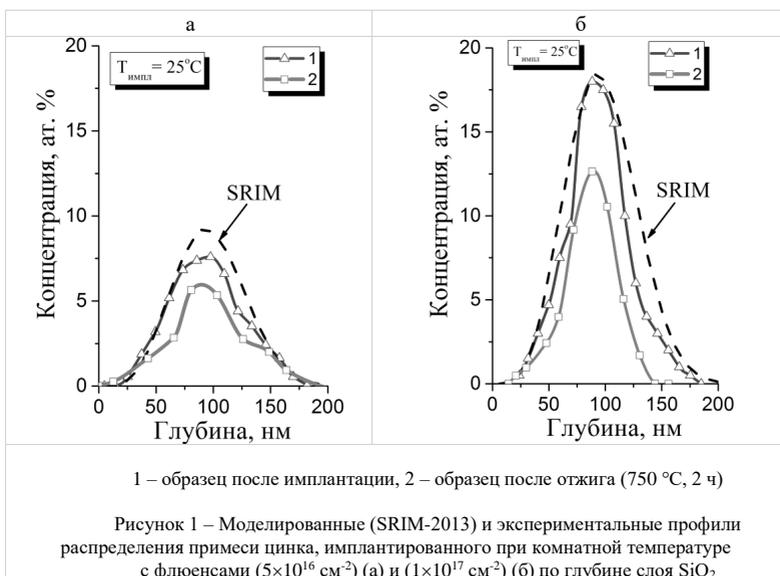
<sup>7</sup> *Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по  
материаловедению, ул. Петруся Бровки, 17, 220072 Минск, Беларусь*

The structural transformations in SiO<sub>2</sub> layers implanted with high fluence of Zn ions have been investigated. It has been found that annealing of implanted samples results in the formation of zinc-based nanocrystals (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> for Zn ions fluence of 5×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> and cubic ZnO for fluence of 1×10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>). The PL emission in the range of photon energies 1.5 – 3.3 eV is registered for the implanted and annealed samples. This emission is attributed to the radiation defects created in SiO<sub>2</sub> matrix and in zinc-based nanocrystals.

Ионы Zn<sup>+</sup> (130 кэВ, флюенсы 5×10<sup>16</sup> и 1×10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) имплантировались при комнатной температуре в образцы, вырезанные из термоокисленной кремниевой пластины с толщиной слоя оксида 600 нм. Затем проводился отжиг образцов на воздухе (750 °С, 120 минут). Для анализа распределения внедренной примеси по глубине, структурно-фазовых превращений и оптических характеристик образцов использовались методы резерфордского обратного рассеяния (ROP), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и фотолюминесценции (ФЛ).

На рисунке 1 приведены моделированные (SRIM-2010) и рассчитанные из спектров ROP концентрационные профили цинка в диоксиде кремния после имплантации и термообработки. Рассчитанные из спектров ROP концентрационные

профили для образцов сразу после имплантации отличаются от профилей, моделированных в программе SRIM, относительно меньшим интегральным количеством внедренной примеси, в то время как положения максимумов концентрации ( $R_p$ ) совпадают. Термообработка при 750 °С приводит к уменьшению концентрации примеси для всех образцов. Максимумы концентрации примесей расположены на глубине 90 нм, концентрация цинка в максимуме составляет 6 ат. % для флюенса  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и 12,5 ат. % для флюенса  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Путем интегрирования площади под рассчитанными из спектров POP кривыми оценены потери примеси в процессе ионной имплантации и последующих термообработок. Наибольшая потеря примеси (до 45 %) наблюдалась после термообработки для образца с большим флюенсом имплантации ( $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ).



По данным ПЭМ после имплантации цинка в диоксиде кремния формируется слой с нановключениями цинка размером 1-2 нм в случае меньшего флюенса, в случае большего флюенса размер включений составляет 5-7 нм. Последующая термообработка (рисунок 2) приводит к существенному перераспределению внедренной примеси и структурным трансформациям в имплантированном слое. Для образца, имплантированного меньшим флюенсом, характерно формирование агломератов размером до 50 нм из мелких кластеров (рисунок 2 а, б). На глубине 70 нм от

поверхности образца регистрируются одиночные кластеры размером 5–6 нм и одиночные агломераты размером от 10 до 20 нм. В области глубин (70–120 нм) расположен второй слой агломератов, причем их размеры соизмеримы с толщиной этого слоя. Третий слой на глубине 130 – 180 нм содержит преимущественно мелкие включения цинка (размерами от 2 до 5 нм). Отсутствие кластеров в приповерхностной области свидетельствует о незначительной диффузии атомов цинка к поверхности при 750 °С, что согласуется с данными РОР.

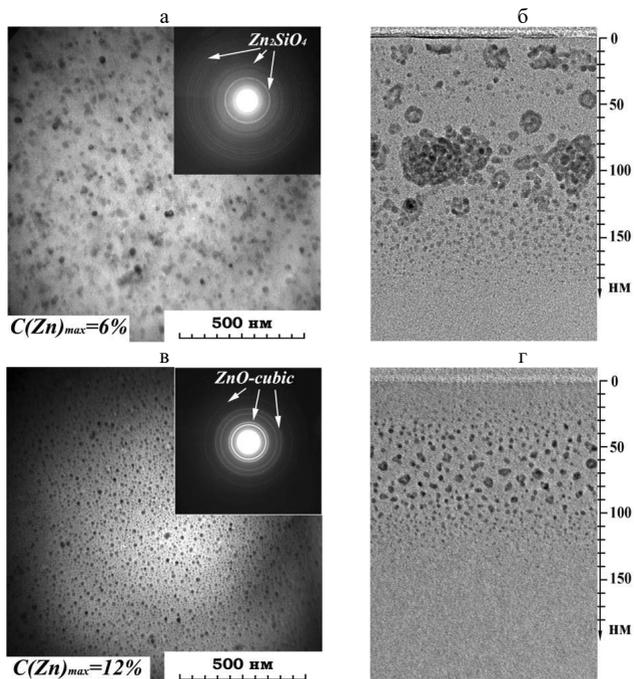
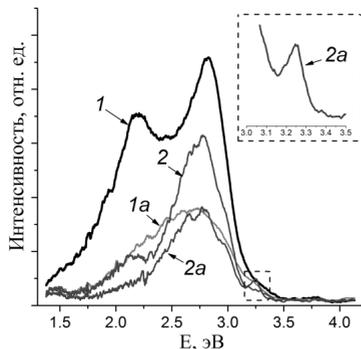


Рисунок 2 – Светлопольные ПЭМ-микрофотографии в режиме планарного (а, в) и поперечного (б, г) сечений структур SiO<sub>2</sub>/Si, имплантированных ионами Zn с флюенсами  $5 \times 10^{16}$  (а, б) и  $1 \times 10^{17}$  (в, г) после термообработки 750 °С 2 ч (на вставке представлены картины электронной дифракции)

Помимо укрупнения кластеров термообработка приводит к увеличению числа включений, покрытых оксидной оболочкой. В случае большего флюенса отжиг приводит к возрастанию размеров преципитатов до 10 нм и к сужению слоя с преципитатами, локализованного теперь на глубине от 30 до 120 нм (рисунок 2 в, г). Расчеты межплоскостных расстояний из картин электронной дифракции показали, что

в случае образцов с меньшим флюенсом ( $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) в процессе термообработки формируется фаза ромбического  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  [1], а в случае большего флюенса – фаза кубического  $\text{ZnO}$  [2].

На рисунке 3 представлены зарегистрированные при комнатной температуре спектры ФЛ имплантированных слоев  $\text{SiO}_2$  до и после отжига ( $750^\circ\text{C}$ , 2 ч на воздухе). В спектрах ФЛ образцов сразу после имплантации доминирует полоса в синей области спектра с максимумом при  $\sim 2,81$  эВ, а также более слабая полоса в желтой области спектра при  $\sim 2,18$  эВ. Природа наблюдаемого свечения связана с дефектами в матрице диоксида кремния [3]. Термообработка приводит к уменьшению интенсивности ФЛ для всех образцов, что подтверждает дефектное происхождение свечения. В ФЛ образцов после отжига вносит вклад свечение от фаз  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  [4] и  $\text{ZnO}$  [5] для образцов, имплантированных меньшим и большим флюенсами соответственно. В случае образца с большим флюенсом после обработки при  $750^\circ\text{C}$  проявилась полоса в УФ диапазоне при  $3,25$  эВ, обусловленная краевой эмиссией нанокристаллов  $\text{ZnO}$ . Слабая интенсивность сигнала ФЛ, предположительно, обусловлена атомами  $\text{Zn}$ , находящимися в матрице  $\text{SiO}_2$  в растворенном состоянии (не в составе нанокластеров).



1, 2 – после имплантации;  
1а, 2а – после отжига  $750^\circ\text{C}$ , 2 ч

Рисунок 3 – Спектры ФЛ образцов  $\text{SiO}_2$ , имплантированных при комнатной температуре ионами  $\text{Zn}^+$  ( $130 \text{ кэВ}$ ) с флюенсами  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (1, 1а) и  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (2, 2а)

1. H.E.Swanson, N.T.Gilfrich, M.I.Coo, Washington, National Bureau of Standards, USA. 539 (1957) 62.
2. V.L.Solozhenko, O.O.Kurakevych, P.S.Sokolov, A.N.Baranov, Phys. Chem. A. 115 (2011) 4354.
3. L.Skuja, Non-Cryst. Sol. 239 (1998) 16.
4. D.A.Zatsepin, A.F.Zatsepin, D.W.Boukhvalov, E.Z.Kurmaeva, Z.V.Pchelkina, N.V.Gavrilov, Non-Cryst. Sol. 432 (2016) 183.
5. K. Zhong, Spectr. Lett. 46 (2013) 160.

**ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОКСИДА  
ГАЛЛИЯ  
ION-BEAM MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF  
GALLIUM OXIDE**

А. А. Никольская<sup>1</sup>, Д. С. Королев<sup>1</sup>, А. Н. Михайлов<sup>1</sup>, Т. Д. Муллагалиев<sup>1</sup>, Ю. И. Чигиринский<sup>1</sup>, А. И. Белов<sup>1</sup>, А. В. Нежданов<sup>1</sup>, В. Н. Трушин<sup>1</sup>, Д. Е. Николічев<sup>1</sup>,  
А. В. Алмаев<sup>2</sup>, R. Giulian<sup>3</sup>, M. Kumar<sup>4</sup>, Д. И. Тетельбаум<sup>1</sup>  
A. A. Nikolskaya<sup>1</sup>, D. S. Korolev<sup>1</sup>, A. N. Mikhaylov<sup>1</sup>, T. D. Mullagaliev<sup>1</sup>, Yu. I. Chigirinsky<sup>1</sup>,  
A. I. Belov<sup>1</sup>, A. V. Nezhdanov<sup>1</sup>, V. N. Trushin<sup>1</sup>, D.E. Nikolichev<sup>1</sup>, A.V. Almaev<sup>2</sup>,  
R. Giulian<sup>3</sup>, M. Kumar<sup>4</sup>, D.I. Tetelbaum<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Университет Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, 603022, Россия,  
[nikolskaya@nifti.unn.ru](mailto:nikolskaya@nifti.unn.ru);*

<sup>2</sup> *Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск, 634050, Россия;*

<sup>3</sup> *Institute of Physics—Federal University of Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves,  
9500, Porto Alegre, 91501-970, Brazil;*

<sup>4</sup> *Indian Institute of Technology Jodhpur, NH-65 Nagaur Road Karwad, Jodhpur, 342037,  
India*

The effect of the main parameters of magnetron deposition on the properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited on sapphire substrates, as well as the modification of their structural, optical, and electrical properties by ion implantation with subsequent annealing are analyzed in the present report.

В течение более полувека основным полупроводниковым материалом электронной техники был (и сейчас еще остается) кремний. Однако в последнее время для ряда областей техники, таких как силовая электроника и сенсорика, повысился спрос на широкозонные полупроводники. Лидирующие позиции среди таких полупроводников по ряду важных и во многом уникальных свойств занимает оксид галлия и, особенно, его наиболее стабильная β-модификация [1]. Благодаря широкой запрещенной зоне, оксид галлия можно использовать для создания высокотемпературных газовых сенсоров, УФ «солнечно-слепых» детекторов, силовых диодов и транзисторов, тонкопленочных электролюминесцентных дисплеев и др. Образцы оксида галлия являются достаточно стойкими к радиации и могут сохранять свои свойства при высоких температурах и в агрессивных средах [2]. Объемные кристаллы большого диаметра могут быть выращены и использованы в качестве подложек при эпитаксии.

Как известно, микроэлектроника своими колоссальными успехами во многом обязана ионной имплантации – ключевому методу в технологии практически всех полупроводниковых устройств. Достоинствами этого метода являются: точная дозировка легирующих примесей; возможность контролировать их пространственное распределение и использовать для модификации свойств генерируемые при ионном облучении радиационные дефекты («инженерия дефектов»); сравнительно невысокие температуры, требующиеся в технологии, и ряд других преимуществ. Значение ионной имплантации для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дополнительно возрастает в связи с трудностью получения материала *p*-типа. Для преодоления этой трудности привлечение такого «неравновесного» метода, как ионная имплантация, представляется перспективным.

Исследования в области ионной имплантации Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начались совсем недавно и пока затронули лишь сравнительно небольшой круг проблем фундаментального и прикладного характера [3]. Тем не менее, уже продемонстрирована перспективность данного метода для ряда важных практических применений. В частности, установлена возможность существенного улучшения свойств омических контактов и формирования каналов полевых транзисторов путем ионного легирования, обнаружена возможность контролируемого повышения удельного сопротивления *n*-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем ионного легирования акцепторными примесями, разработана методика ионного синтеза и ионной модификации наноструктур для создания оптоэлектронных приборов. Кроме метода ионной имплантации, существует метод, в котором происходит ионное облучение в процессе роста пленки – метод магнетронного осаждения. При его реализации также возможно отклонение от равновесных условий, что, как и в случае ионной имплантации, дает возможность использования инженерии дефектов.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния основных параметров магнетронного осаждения на свойства пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наносимых на подложки сапфира, а также модификации структурных, оптических и электрических свойств пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ионной имплантации с последующим отжигом.

Осаждение пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложки сапфира *c*-среза (0001) производилось на модернизированной установке УВН-2М. В процессе роста варьировались мощность ВЧ-генератора, давление в рабочей камере и режим последующего отжига. Имплантация Si<sup>+</sup> проводилась для магнетронных пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных в Томском государственном университете на серийной установке Edwards Auto-500. После имплантации образцы отжигались в атмосфере осушенного азота (30 мин). Исследования свойств образцов проводились методами комбинационного рассеяния

света (КРС), оптического пропускания (ОП), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской дифракции (РД) и методом измерения эффекта Холла.

Анализ спектров КРС для пленок, осажденных на сапфире без подогрева подложки (время осаждения 20 мин) и последовательно отожженных при 750 °С и 900 °С по 30 мин (рис. 1), позволил установить, что изменение давления рабочего газа и мощности генератора существенно влияют на параметры спектральных линий. При этом наилучший результат с точки зрения структурного совершенства достигается при относительно низких давлениях и повышенных температурах отжига. Из данных КРС и РД следует, что оксид галлия формируется в виде β-фазы.

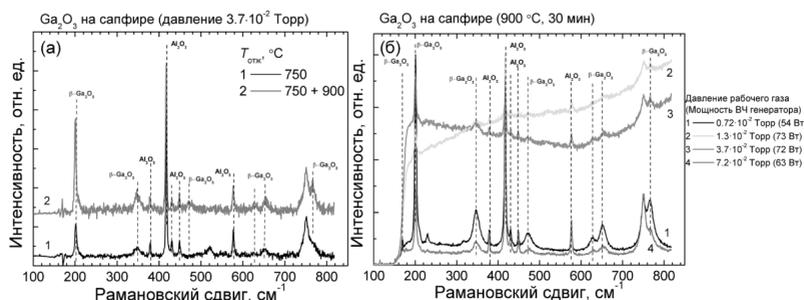


Рис. 1. Спектры КРС, построенные в зависимости от температуры отжига магнетронных пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), рабочего давления и мощности ВЧ-генератора при осаждении этих пленок (б).

Для изучения влияния имплантации ионов донорной примеси – кремния – на свойства магнетронных пленок оксида галлия, были сперва определены особенности исходных пленок. Сразу после нанесения, согласно данным РД, пленка имела аморфную структуру. После отжига в атмосфере аргона при температуре 900 °С (30 мин) пленка перешла в поликристаллическое состояние. Согласно данным АСМ с формированием ступеньки фотолитографией, толщина пленки составляла 138 нм. Облучение проводилось ионами Si<sup>+</sup> с энергией 85 кэВ и дозами 2·10<sup>14</sup>, 4·10<sup>14</sup> и 8·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>. Параметры распределения ионов рассчитывались по программе SRIM: средний процированный пробег R<sub>p</sub> = 67 нм и страгглинг ΔR<sub>p</sub> = 29 нм. Выбранные условия облучения обеспечивали распределение имплантированных атомов в пределах толщины пленки. Согласно данным КРС, облучение поликристаллических пленок приводит к разупорядочению кристаллической структуры. При последующих высокотемпературных отжигах линии рамановского рассеяния становятся более интенсивными, и одновременно наблюдается тенденция к уменьшению ширины линии.

Оба этих факта свидетельствуют о частичном восстановлении структурного совершенства материала при отжиге. При этом, чем больше доза, тем меньше степень восстановления при данной температуре.

Для определения эффективной ширины запрещенной зоны исследовались спектры ОП и данные РФЭС. Результаты измерений демонстрируют, что облучение приводит к снижению эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g$ . С ростом дозы это снижение усиливается. Последующий отжиг при 700 °С приводит к восстановлению  $E_g$ , а при дополнительном отжиге при 950 °С – к значениям  $E_g$ , лежащим даже выше исходных, что связано с отжигом дефектов, ответственных за уменьшение  $E_g$ . Значение ширины запрещенной зоны для исследуемых пленок при этом варьировалось от 4.6 эВ до 4.9 эВ.

С целью установления влияния легирования ионами  $Si^+$  на электрические свойства указанных пленок в одних и тех же условиях имплантации и отжига проводились также эксперименты с массивными полужизолирующими образцами  $\beta$ - $Ga_2O_3$  (ориентация (010)). Установлено, что в массивных образцах при ионном легировании формируется низкоомный слой  $n$ -типа, тогда как для поликристаллических магнетронных пленок при указанных режимах зафиксировать наличие проводящего слоя при использованных в работе условиях не удастся. По-видимому, это связано с тем, что в таких пленках основной вклад в сопротивление вносят границы зерен. Переход в электрически активное состояние имплантированных в границы зерен атомов Si затруднен из-за взаимодействия с зернограничными дефектами и вследствие аморфноподобного состояния материала в границах, по крайней мере, при наших условиях эксперимента.

Таким образом, в работе изучены свойства пленок  $\beta$ - $Ga_2O_3$ , осажденных методом магнетронного осаждения и подвергнутых ионной имплантации. Предполагается, что использование данного подхода будет способствовать решению такой важной проблемы, как получение оксида галлия  $p$ -типа, что затруднено особенностями его энергетической структуры в равновесных условиях.

Исследование поддержано грантом РФФИ-БРИКС (№ 19-57-80011). Работа Никольской А.А. поддержана стипендией Президента РФ (СП-1894.2021.5).

1. M.J. Tadjer, J.L. Lyons, N. Nepal, J.A. Freitas Jr., A.D. Koehler, G.M. Foster, ECS J. Solid State Sci. and Tech. 8(7) (2019) Q3187.
2. J. Kim, S.J. Pearton, C. Fares, J. Yang, F. Ren, S. Kim, and A.Y. Polyakov, J. Mater. Chem. C 7 (2019) 10.
3. A. Nikolskaya E. Okulich, D. Korolev et al., J. Vac. Sci. Technol., A 39 (2021) 030802.

**КАРБОКСИДНЫЕ ИЗОЛИРУЮЩИЕ СЛОИ В ИМПЛАНТИРОВАННОМ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ИОНАМИ CO<sup>+</sup> КРЕМНИИ И КНИ СТРУКТУРАХ  
CARBOXIDE INSULATING LAYERS IMPLANTED WITH MOLECULAR CO<sup>+</sup>  
IONS IN SILICON AND SOI STRUCTURES**

К.В. Руденко<sup>1</sup>, С.Г. Симакин<sup>1</sup>, С.М. Тарков<sup>2</sup>, А.К. Гутаковский<sup>2</sup>,  
В.И. Вдовин<sup>2</sup>, В.А. Антонов<sup>2</sup>, Ф.В. Тихоненко<sup>2</sup>, В.П. Попов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФТИАН РАН, Нахимовский пр. д.36 к.1;117218, Москва, Россия, rudenko@ftian.ru  
<sup>2</sup> ИФП СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, д.13, 630090, Новосибирск, Россия

Proton isolation due to the high density of radiation defects was used for the manufacture of radio frequency GaAs devices. Such defects in Si CMOS or solar cells, also capture but this method has a low thermal stability. The nanoscale inclusions of SiC and Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O in CO<sup>+</sup> molecule ion implanted Si and SiO<sub>2</sub> form a bend of the silicon band providing an isolation instead of unstable radiation defects similar to the insulating layer in the p-n junction.

Протонная изоляция полупроводников за счет большой плотности радиационных дефектов применялась для изготовления радиочастотных устройств на арсениде галлия [1]. В кремниевых КМОП приборах или солнечных элементах такие дефекты также захватывают носители заряда на границе с оксидом, что приводит к снижению проводимости и токов утечки, наведенных положительными зарядами в оксиде [2]. Недостатком этого метода является невозможность его использования в КМОП технологии из-за низкой термической стабильности. Поднять температурную стабильность удалось на тонкопленочных структурах с использованием аморфных слоев кремния после имплантации ионов аргона Ar<sup>+</sup>, но только для подавления эффекта паразитной проводимости вдоль слоя SiO<sub>2</sub> на высокоомной подложке бестигельного кремния (FZ Si) [2]. Температурная стабильность при этом выросла незначительно [3], но оптимизация параметров энергии - флюенса позволили фирме IBM внедрить похожую технологию в промышленное производство RF IC с проектными нормами 180 нм [4].

Наноразмерные включения широкозонных полупроводниковых нанокристаллов SiC и диэлектрических аморфных прослоек Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O (Рис.1) создавались вместо нестабильных радиационных дефектов облучением на имплантере IBS-200 исходных и окисленных пластин кремния ионами CO<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией E = 90 и 200 кэВ флюенсами Φ = (5-25)×10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> при T<sub>imp</sub> = 100-300°C и угле падения 7° до внедрения

ионов  $H_2^+$  ( $E = 120$  кэВ) в донорные пластины, сращивания (бондинга) и термически индуцированного скалывания методами SmartCut® (S-SOI) и DeleCut (D-SOI) [5].

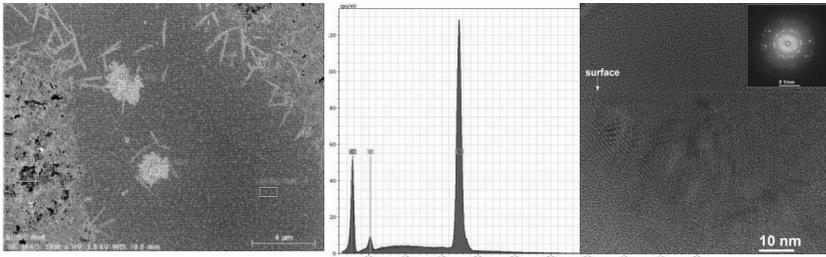


Fig 1. The SEM microimage (a), EDX data for the  $Si_xC_yO$  interlayer on the Si substrate in the right yellow box with 15 at.% C and 5 at.% O atoms after the 350 nm thickness  $SiO_2$  BOX layer etching in the diluted HF acid (b). HRTEM microimage of SiC precipitates with moire in the highly disordered Si lattice left side near the former  $SiO_2/Si$  substrate boundary after COII with energy  $E = 90$  keV, fluence  $F = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and annealing at  $1100^\circ\text{C}$  during 1 hour. In the inset the corresponding Fast Fourier Transform (FFT) image (c).

Доля тока ионов  $N_2^+$  в пучке не превышала нескольких процентов и оценивалась по отношению токов атомарных ионов  $I_{N^+}/I_{C^+} = 2\%$ , а также по интегралу профиля азота (Рис. 2б). Пробеги ионов  $H^+$  с энергией 60 кэВ, а также  $C^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$  при энергии 200 кэВ для молекулярных ионов с массой  $m = 28$  а.е.м. составляли 550, 247, 244 и 265 нм, что геттерирование водорода преципитатами или в переносимом (приборном) слое Si толщиной  $\approx 300$  нм, или в кремниевой подложке (Рис. 2, 3) за слоем захороненного оксида (BOX) при отжигах в печи (FA) или быстрых термических обработках (RTA).

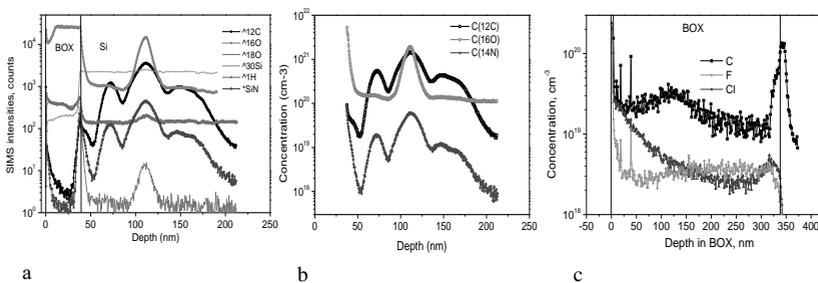


Fig. 2. SIMS distribution profiles of main impurity and isotope atoms in UTBB D-SOI structures with  $CO^+$  implanted with energy  $E = 90$  keV and fluence  $F = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , into the substrate through BOX  $SiO_2$  (40 nm) after the bonding step and the layer-by-layer oxidation/etching and removal of the Si layer in boiling ammonia (a). Concentration profiles of  $^{12}C$  carbon,  $^{14}N$  nitrogen and  $^{16}O$  oxygen atoms

in the Si substrate of the D-SOI structure at the boundary with a 40 nm SiO<sub>2</sub> BOX layer (b) and carbon, fluorine and chlorine atoms in the 350 nm thick SiO<sub>2</sub> BOX layer (as in Fig.1a,b) after the O/E and removal of a silicon layer in boiling ammonia (c).

Слои кремния в SOI структурах затем утончались последовательными операциями хлорного окисления при 1100°C / травливания (O/E) окисленного слоя в 1% растворе HF до толщин SOI слоев 50-200 нм. Подобный геттер формировался также в подложках SOI структур имплантацией ионов CO<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 90 и 200 кэВ в термически окисленные подложки Si через слой SiO<sub>2</sub> толщиной от 40 до 350 нм до бондинга. В SiO<sub>2</sub> пробеги ионов при энергиях E<100 кэВ практически совпадают с пробегами в кремнии. Часть кремниевых пластин для контрольных SOI структур была без COII геттера. [5]. В них подобные антиоточки формируют вблизи себя изгиб запрещенной зоны кремния, аналогичный изолирующему слою в p-n переходе, и гарантируют отсутствие подвижных носителей заряда (Табл.1).

**Table 1.** The sheet resistivity (Ohm/sq.) for both the COII getter (CO<sup>+</sup> ion energy E = 90 keV and fluence F = 1.0×10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>) side and backside of Czochralsky n- and p-type wafers after the FA thermal treatment at 1100°C during 1 hour.

Wafer side <sup>a)</sup>	n-type 0.5-1.0	n-type 5-10	p-type 0.3-0.6	p-type 10-20
COII layer	1914	3320	3400 <sup>b)</sup>	4200
Back side	193	165	170	230

<sup>a)</sup>Whole wafer thickness 470 μm; <sup>b)</sup>CO<sup>+</sup> ion energy E = 200 keV and fluence F = 2.5×10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup> after the RTA at 800-1000°C during 30 s.

Параметры псевдо-МОП-транзисторов и данные C-V после последовательного окисления/травления при 1100 °C по-прежнему указывают на низкую концентрацию электронов в подложке (Рис. 5). В области отрицательного смещения, когда реализуются условия обогащения слоя Si дырками и истощения подложки электронами, емкость структуры определяется диэлектрической емкостью, которая, является суммой пространственных зарядов в диэлектрике и плотностью зарядов состояний на границе раздела боксового слоя и слоя кремния, включая подложку. Характеристики CV на всех частотах 1-1000 кГц имеют вид, ожидаемый для обычной структуры SOI с кремнием p-типа. Токи утечки через BOX между стоком и затвором D-SOI псевдо-МОП-транзистора увеличиваются с увеличением флюенса F ионов CO<sup>+</sup> при F>5×10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>. Пороговое напряжение V<sub>m</sub> для электронной проводимости канала псевдо-МОП-транзисторов уменьшается с увеличением флюенса F за счет увеличения положительного заряда внутри BOX.

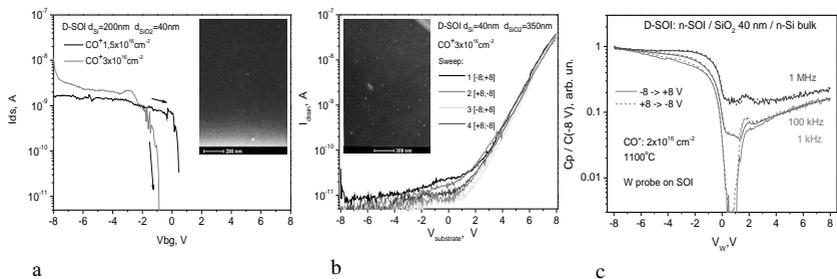


Fig. 3. The drain-gate characteristics of pseudo-MOSFET D-SOI structures with a thin 40 nm SiO<sub>2</sub> BOX layer on silicon with a hydrogen getter created before the bonding stage by the CO<sup>+</sup> ion implantation with fluences FF = 1.5-3.0x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup> (a), the same for a 350 nm thick thermal SiO<sub>2</sub> BOX layer and F = 3.0x10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup> (b). In the insets the SEM microimages of Si substrates with SiC antidots after SOI and BOX layer removal.

Формирование геттерирующих слоев в имплантированном ионами CO<sup>+</sup> пластинах (001) кремния со слоем термического SiO<sub>2</sub> и кремния-на-изоляторе (SOI) впервые продемонстрировано до и после процессов прямого сращивания и термического скальвания / переноса слоев Si на кремниевую подложку. Рост толщины промежуточного слоя (IL) оксида кремния/углерода SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> до ~3-5 нм коррелирует с увеличением до (5-8)x10<sup>12</sup>см<sup>-2</sup> плотности состояний D<sub>i</sub> на гетерогранице Si / SiO<sub>2</sub>. При переносе слоя кремния вместе со слоем термического диоксида кремния (метод SmartCut<sup>®</sup>) на имплантированную ионами CO<sup>+</sup> подложку Si величина D<sub>i</sub> уменьшается более чем на порядок до ~5x10<sup>10</sup>см<sup>-2</sup>. Включение в расчет подвижности и концентраций носителей заряда этого слоя приводит к совпадению результатов с данными C-V и ван-дер-Пау I-V измерений на основе модели формирования области пространственного заряда под слоем BOX, содержащая отрицательно заряженные глубокие уровни, а также кислород- и углерод-содержащие преципитаты в микрометровом слое кремния. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-29-030301.

1. Y.Wu, A. Chin, K. Shih, C.Wu, C. Liao, S. Pai, C. Chi, IEEE Electron Dev. Let., (2000) 442.
2. A. Jansman, J. van Beek, M. van Delden, A. Kemmeren, A. den Dekker, and F. Withershoven, in the 33rd ESSDERC'03, (2003) 3.
3. G. Posada, G. Carchon, P. Soussan, G. Poesen, B. Nauwelaers, W. D. Raedt, in the 1st European Microwave Integrated Circuits Conference EuMIC-2006, (2006) 21.
4. A. Botula, A. Joseph, J. Slinkman, R. Wolf, Z.-X. He, D. Ioannou, L. Wagner, M. Gordon, M. Abou-Khalil, R. Phelps, M. Gautsch, W. Abadeer, D. Harmon, M. Levy, J. Benoit, and J. Dunn, in IEEE SIRF'09 (2009) 1.
5. V.P. Popov, S.M. Tarkov, F.V. Tikhonenko, V.A. Antonov, I.E. Tyschenko, S.G. Simakin, K.V. Rudenko, Phys. Stat. Sol. A, (2021) 202100109.

## CONTROLLED MODIFICATIONS OF THE BIMETALLIC JANUS-LIKE NANOCCLUSERS UNDER LOW ENERGY $\text{Ar}_n$ IMPACTS

D.V. Shyrokorad<sup>1</sup>, G.V. Kornich<sup>1</sup>, S.G. Buga<sup>2,3</sup>

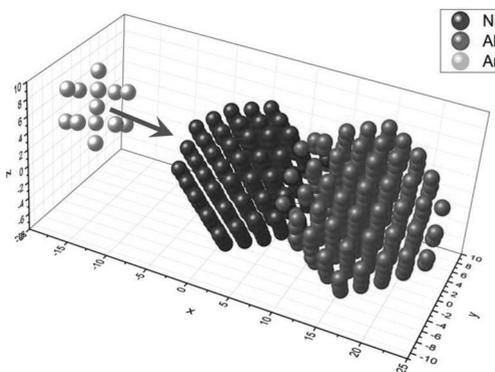
<sup>1</sup>National University "Zaporozhye Polytechnic", Zhukovski Str., 64, 69063, Zaporozhye, Ukraine, [gkornich@zntu.edu.ua](mailto:gkornich@zntu.edu.ua)

<sup>2</sup>Technological institute for superhard and novel carbon materials, Tsentralnaya Str., 7a, 142190, Troitsk, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskii per. 9, Dolgoprudnyi, 141700, Moscow oblast, Russia

For many applications the nanoparticles with outstanding physicochemical properties are the basic elements of nanostructured materials [1], whereas in other cases individual nanoparticles are of solo interest [2]. In this regard accurate and sensitive instruments for the creation and controlled modification of nanoclusters are relevant [3]. Energetic atomic particles are a promising tool that induces modification processes in the target clusters, some of which have to be minimized [4]. Incident particles can induce preferential sputtering in multicomponent target clusters, sequences of atomic collisions with the generation of defects and subsequent thermalization of collisions with the formation of an average cluster temperature which may be higher than the corresponding melting points [5]. Evaporation of cluster atoms may also take place. Surface segregation [6] can complicate the analysis and interpretation of the atomic transfer in a cluster. Despite the undesirable accompanying processes, the use of energetic particles for the selective changing of the properties and characteristics of clusters has been one of the research trends over the past two decades [7,8].

In the presented below classical molecular dynamics simulation, we expected activation of formation of the core-shell and other ordered clusters at low energy atomic particle



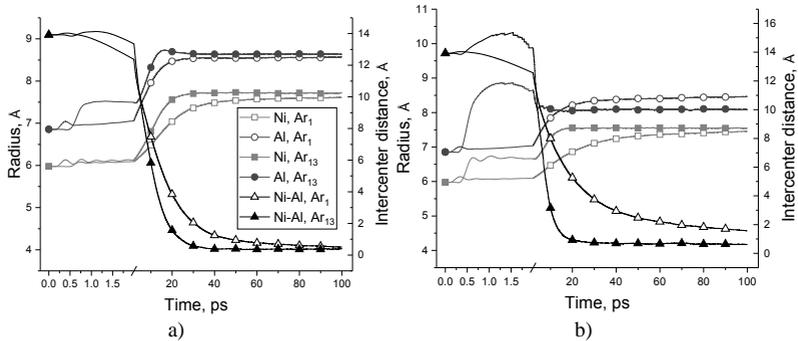
**Figure 1.** Initial Ni-Al Janus-like cluster, consisting of 195 Ni and 195 Al atoms, before interacting with  $\text{Ar}_{13}$  projectile.

bombardment starting from preliminary stabilized metastable initial bimetallic Janus-like clusters [9] of about four hundred atoms (see Fig. 1). The initial clusters have two closely located similar but distinct mono-component atomic parts with different but specific to each other physical characteristics. Only one statistically averaged energetic atomic particle impact on every bimetallic cluster was simulated. The applied in these calculations model Janus-like clusters can be generated by various modern techniques [10]. We considered the Janus-like metastable clusters as an initial condition for comparison of the induced displacements of atoms of different types in the clusters at bombardment with different interacting particles.

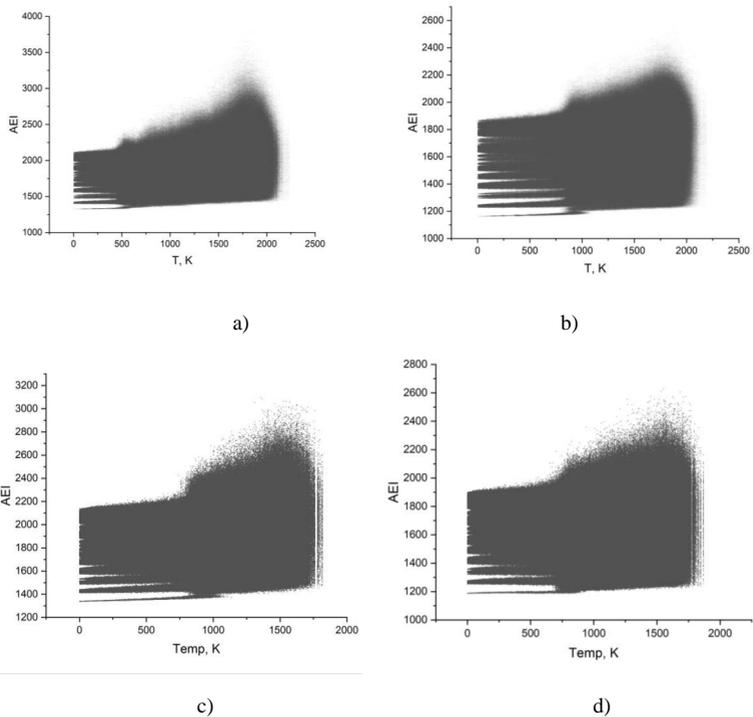
The MD code [11-14] was applied to the Cu-Bi, Cu-Au, Ni-Al Janus-like systems with the heats of mixing from positive to strongly negative values: 15.0, -9.0 and -22.0 kJ/mol respectively [15], at the 50–50% concentration of atomic components. The initial metastable Janus-like clusters are formed during 150 ps by the partial fusion of two already relaxed mono-component 195-atom clusters, which preliminary were randomly oriented in space and placed at a distance of 2 Å between the nearest surface atoms. Final Ni, Al, Cu, Au, Bi clusters retained the fcc structure and took the shape of the imperfect truncated octahedra with hexagonal {111} and square {100} faces. Dissipation of the kinetic energy of atoms, for which the dumping force linearly depends on their velocity, was applied in all relaxation processes of the preparation of the initial clusters. We considered  $Ar_1$  and  $Ar_{13}$  (an icosahedron) projectiles with energies up to 1.0 keV. 200 independent tests of 100 and 500 ps evolutions of the atomic system were performed for each impact particle and energy.

To analyze the changes in a shape of clusters and the distribution of atomic components in the evolution process, the average radii of the mono-component parts, and the intercenter distance were applied here [13,14]. The average radius is the mean distance from all unsputtered atoms of one type to the center of mass of the corresponding mono-component part of the cluster. We consider the distance between centers of mass of the mono-component parts as the intercenter distance. The sputtered atoms did not taken into account in these parameters. Averaged evolutions of these parameters which demonstrate morphological modifications of the Ni-Al clusters in time after interaction with bombarding particle are presented in Fig. 2 for 100 and 300 eV of impact energy.

Values of the AEIs (Atomic Equivalence Indexes) [16], which are the sums of modules of atomic radius-vector differences, in dependency of temperature have been calculated in our research using Berendsen technique [17] for the mono-component 195 atom clusters (see Fig. 3). The melting points of metallic nanoclusters are lower than the melting points of the same bulk materials. The differences in melting points of the surface and inner layers in our



**Figure 2.** Evolution of average radii of the cluster components and their intercenter distances in the Ni-Al clusters at Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>13</sub> a) 100 eV and b) 300 eV impacts.



**Figure 3.** Distributions of AEI parameters for a) Al, b) Ni, c) Au, d) Cu mono-component clusters, consisted of 195 atoms.

calculations reach over a few hundred degrees. Estimated internal melting points of the clusters are presented in the Table 1. Boiling points of the clusters also were estimated. Both melting and boiling points were taken into account at the analysis of model results.

**Table 1.** MD simulated melting points of the mono-component 195 atom clusters.

Melting points, K	Ni	Al	Au	Cu	Bi
195 atom clusters	870	550	820	700	350
Bulk samples (Tab.)	1726	933,5	1337,3	1356,6	544,5

In the case of Ni-Al cluster the impacts of Ar<sub>1</sub> projectiles at all simulated energies, and low energy Ar<sub>13</sub> projectiles induce enrichment of the surface layer with Al atoms. The impacts of the intermediate and high energy Ar<sub>13</sub> projectiles lead to an intense sputtering due to collision and thermal long-term mechanisms with preferential yield of Al atoms. In these cases, the sputtering masks the tendency of forming enriched in Al atoms surface layer. In the case of Cu-Bi clusters under Ar<sub>13</sub> impacts with the energy of 300 eV and higher, the core-shell component distributions with the bismuth-enriched shell without structural atomic order were formed, while only partial coating with strong eccentricity of the distributions of atomic components took place at Ar<sub>1</sub> impacts. The Cu-Au clusters undergo similar evolutions, and the correlation of the syntheses' intensities at Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>13</sub> impacts also takes place. However, a Cu-Bi cluster more clearly demonstrates the final core-shell design due to the positive heat of mixing and more different binding energies.

- [1] A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, *J. Mater. Sci.* **52** (2017) 11826.
- [2] J.H. Mookath, J. Henzie, *Mater. Res. Express* **4** (2017).
- [3] D.K. Ban, S.K. Pratihari, S. Paul, *RSC Adv.* **5** (2015) 81554
- [4] J.C. Jiménez-Sáez, A.M.C. Pérez-Martín, J.J. Jiménez-Rodríguez, *NIM B* **316** (2013) 210.
- [5] Z.H. Li, D.G. Truhlar, *Chem. Sci.* **5** (2014) 2605
- [6] M. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, X. Meng, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1.
- [7] L. Sandoval, H.M. Urbassek, *Nanoscale Res. Lett.* **10** (2015) 314.
- [8] T.T. Järvi, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Albe, *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **80** (2009) 1.
- [9] C. Casagrande, M. Veyssie, C.R. Acad. Sc. Paris II **306** (1988) 1423.
- [10] X. Fu, J. Liu, H. Yang, J. Sun, X. Li, X. Zhang, et al., *Mater. Chem. Phys.* **130** (2011) 334.
- [11] D.V. Shyrokora, G.V. Kornich, S.G. Buga, *J. Surf. Invest. X-Ray, Synch. Neutron Tech.* **11** (2017) 639.
- [12] D.V. Shyrokora, G.V. Kornich, S.G. Buga, *Physics of the Solid State*, **59** (2017) 198.
- [13] D.V. Shyrokora, G.V. Kornich, S.G. Buga, *Computational Materials Science*. **159**(3) (2019) 110.
- [14] D.V. Shyrokora, G.V. Kornich, S.G. Buga, *Materials Today Communications*. **23** (2020) 101107.
- [15] A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater. Trans.* **46** (2005) 2817.
- [16] I. Hamid, M. Fang, H. Duan, *AIP Adv.* **5** (2015) 047129.
- [17] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. Dinola, J.R. Haak, *J.Chem.Phys.* **81** (1984) 3684.

# AMOPRHIZATION OF GaN DURING CONSECUTIVE IRRADIATION BY IONS OF DIFFERENT TYPES AND ENERGIES

A.I. Titov<sup>1</sup>, K.V. Karabeshkin<sup>1</sup>, A.I. Struchkov<sup>1</sup>, P.A. Karaseov<sup>1</sup>, A. Azarov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg, Russian*

<sup>2</sup> *Centre for Materials Science and Nanotechnology, University of Oslo, Norway*  
*e-mail: andrei.titov@rphf.spbstu.ru*

## **Introduction**

Despite ion implantation being a standard tool of semiconductor technology, many radiation phenomena are still not fully studied and understood. For example, the origin of high radiation resistance of semiconductors that have a high degree of ionicity of chemical bonds remains unclear. In particular, that is related to gallium nitride (GaN) which is a wide bandgap (3.4 eV) semiconductor having a wide range of applications in high power, microwave and optoelectronic devices [1,2]. Nowadays it is well established that the depth distribution of radiation induced structural defects formed by keV ion bombardment in GaN is bimodal [3]. It consists of two distinct maxima, one situated near the surface (the so-called surface damaged layer, SDL), and the second located in the sample bulk (bulk defect peak, BDP). SDL nucleates at the sample surface, and its inner border shifts deep into the crystal bulk with the dose increase. BDP starts to form at the depth of maximum of nuclear energy loss at very small irradiation doses. With the dose increase, its maximum grows up and shifts deeper into the bulk. Besides that, it is well known that the radiation damage in the GaN bulk saturates at a certain level well below full amorphization [3-8].

In our previous works [9, 10], at least for moderate ion energies, we suggested a mechanism of this saturation. Due to aforementioned shift of the internal border of SDL, the maximum of mobile point defects (MPDs) concentration also shifts into the crystal bulk and then approaches zero for high enough doses. As those MPDs are responsible for the formation of stable radiation damage, BDP grows up and shifts deep following MPD distribution. This hypothesis was supported, in particular, by the experimental fact established in [10]: the bulk defect peak, created by implantation with low energy fluorine ions (LE BDP), which have reached the saturation level, starts to grow further up to a level close to the complete amorphization under subsequent irradiation by F ions with higher energy. Indeed,

in that case concentration of MPDs generated in the proximity of BDP by high energy ions should be high enough again for the formation of stable damage.

The present work is devoted to further study of experimental peculiarities of radiation damage accumulation in GaN sequentially bombarded by ions of various kinds and energies.

## Experimental

Wurtzite (0001) GaN epilayers grown at Ioffe Institute (St.-Petersburg, Russia) by MOCVD on c-plane sapphire substrates have been irradiated using 500 kV HVEE implanter by  $P^+$ ,  $F^+$ ,  $Ne^+$ , and  $Ar^+$  ions in different combinations in a wide dose range. All the implants were carried out at room temperature (RT), and at  $7^\circ$  off the normal to avoid channeling effects. In order to compare the irradiation effects for all cases, the ion doses were normalized to the average number of displacements per atom (DPA). DPA values are the concentrations of ion-beam-generated lattice vacancies at the maximum of the nuclear energy loss profile  $n_v$ , normalized to the atomic concentration:  $DPA = n_v \times \Phi / n_{at}$ , where  $n_{at} = 8.85 \times 10^{22} \text{ atoms} \times \text{cm}^{-3}$ . Values of  $n_v$  were calculated using TRIM code (version SRIM 2013) [11] with the effective threshold energies for atomic displacements of 25 eV for both Ga and N sub-lattices. The normalized value of ion flux was kept constant  $3.6 \times 10^{-3} \text{ DPA} \times \text{s}^{-1}$ .

Ion-beam-induced disorder was measured by Rutherford backscattering/channeling (RBS/C) spectrometry with 0.7 MeV  $^4\text{He}^{2+}$  ions incident along the channeling direction and backscattered to  $103^\circ$ . All RBS/C spectra were analyzed using one of the conventional algorithms [12] to extract the effective number of scattering centers (referred to below as “relative disorder”).

## Results and discussion

Fig. 1(a) presents depth profiles for relative disorder in GaN for the sample firstly irradiated by F ions with energy of 1.3 keV/amu (25 keV), and then irradiated by P ions with energy of 3.2 keV/amu (115 keV). In this scenario, just as in the case of consecutive irradiation by F ions with energies of 1.3 keV/amu and 3.2 keV/amu [10], the saturation level of damage achieved by low energy F ion implantation is surpassed when GaN is bombarded with higher energy ions. This finding supports the idea that the saturation is caused by mobile defect concentration being close to zero in the proximity of BDP, and increasing this concentration leads to the increase of disorder level beyond saturation. The fact that the

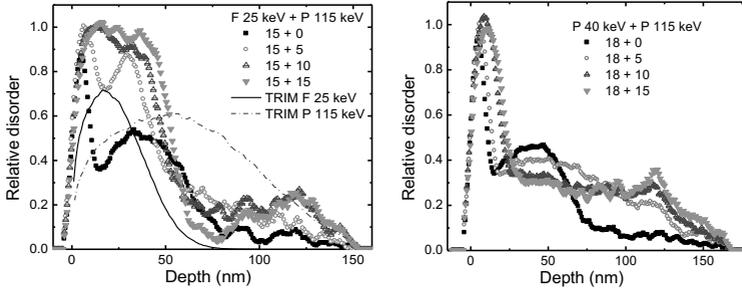


Fig. 1. Relative disorder distribution in GaN after irradiation by (a) F 25 keV (15 DPA) + P 115 keV, and (b) P 40 keV (18 DPA) + P 115 keV. High energy ion doses are 5-15 DPA, as indicated. Vacancy generation profiles calculated by TRIM are also presented.

disorder levels are slightly higher compared to the case of F + F irradiation can be explained by higher density of individual collision cascades formed by P ions, which enhances the formation of stable damage [13].

Dramatic difference in the behavior of radiation damage accumulation is found in the case when P<sup>+</sup> is used as both low and high energy ions (see Fig. 1 b). No increase of LE BDP beyond saturation level is seen. Moreover, there is a notable decrease in BDP level, while the surface amorphous layer still widens. Similar results were achieved with several other ion combinations. Fig. 2 presents dose dependencies of relative disorder in the maximum of LE BDP as function of the dose collected by both ions used during irradiation. It can be seen that the damage level in BDP formed by 25 keV F, 26 keV Ne, and 40 keV P ions grows up

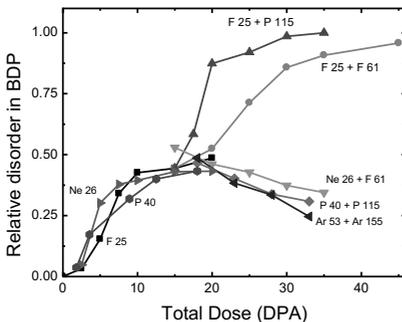


Fig. 2. Dose dependencies of relative disorder at the maximum of LE BDP as function of the combined dose of both ions used during irradiation.

following same trend and saturates at ~45% of full amorphization. Similar result was obtained by irradiation with 53 keV Ar ions (not shown). Second (high energy) ion bombardment enhances damage formation in the cases of fluorine ions were used during low energy bombardment. On the contrary, ion-induced damage annealing is found in other cases. This finding could be explained by the chemical effect of high enough fluorine concentration in the

vicinity of LE BDP.

Therefore, the high concentration of MPDs in the proximity of LE BDP is necessary, but not enough for radiation damage in GaN to increase above the saturation level. It can be assumed that the presence of implanted F ions or defect complexes containing F atoms plays some role in disabling the mechanism of disorder saturation in GaN.

In conclusion, we have discovered a new phenomenon occurring during accumulation of structural damage formation in the bulk of GaN when irradiated by accelerated ions. In particular, the saturation of stable radiation defects concentration could be surpassed by a higher energy ion bombardment. Fluorine atoms implanted at the depth of bulk defect formation in GaN bulk play a special role in this process. Radiation induced annealing of primary formed damage is found in the case of medium ion bombardment without fluorine. The exact nature of the saturation of LE BDP and the mechanism of radiation stimulated annealing in GaN in BDP during the consecutive irradiation by some types of ions will need further research.

1. S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton, *Mater. Sci. Eng. R.* 33 (2001) 51.
2. S. J. Pearton, F. Ren, Erin Patrick, M. E. Law and Alexander Y. Polyakov, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) Q35.
3. S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7510.
4. S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li, A.I. Titov, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 035202.
5. W. Jiang, W.J. Weber, L.M. Wang, K. Sun, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 218 (2004) 427.
6. E. Wendler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 267 (2009) 2680.
7. K. Lorenz, N.P. Barradas, E. Alves, I.S. Roqan, E. Nogales, R.W. Martin, K.P. O'Donnell, F. Gloux, P. Ruterana, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 165103.
8. S.O. Kucheyev, A. Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, T.M. Kuchumova, *J. Phys D: Appl. Phys.* 42 (2009) 085309.
9. A.I. Titov, P.A. Karaseov, A. Yu. Kataev, A. Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 277 (2012) 80.
10. A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, P.A. Karaseov, A.I. Struchkov, *Vacuum*, 173 (2020) 109149.
11. J.F. Ziegler, SRIM-2013 software package. <http://www.srim.org>
12. K. Schmid, *Rad. Effects.* 17 (1973) 201.
13. P.A. Karaseov, K.V. Karabeshkin, E.E. Mongo, A.I. Titov, M.W. Ullah, A. Kuronen, F. Djurabekova, K. Nordlund, *Vacuum*, 129, (2016) 166.

## АМОРФИЗАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ПРИ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

### SWIFT HEAVY ION IRRADIATION INDUCED AMORPHIZATION AND MECHANICAL STRESSES IN Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

А.К. Мутали<sup>1,2,3</sup>, В.А. Скуратов<sup>3,4</sup>, А.Д. Ибраева<sup>1,2,3</sup>, А.Т. Жумажанова<sup>1,2</sup>, А. Даулетбекова<sup>1,2</sup>, А. Акылбеков<sup>1</sup>, М.В. Здоровец<sup>1,2,5</sup>  
A.K. Mutali<sup>1,2,3</sup>, V.A. Skuratov<sup>3,4</sup>, A.D. Ibrayeva<sup>1,2,3</sup>, A.T. Zhumazhanova<sup>1,2</sup>, A. Dauletbekova<sup>1,2</sup>, A. Akilbekov<sup>1</sup>, M.V. Zdorovets<sup>1,2,5</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан, [mutali@jinr.ru](mailto:mutali@jinr.ru);

<sup>2</sup>Астанинский филиал Института ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан;

<sup>3</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединённого института ядерных исследований, Дубна, Россия;

<sup>4</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;

<sup>5</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

The Raman spectroscopy method was used to study the radiation damage and associated internal mechanical stresses in polycrystalline silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) irradiated with swift heavy 167 MeV Xe and 710 MeV Bi ions. The cross-section and near surface spectra of the irradiated region were registered at room temperature. FWHM parameters - 204 cm<sup>-1</sup> and peak position - 862 cm<sup>-1</sup> were used to characterize the amorphization and the mechanical stress level.

Поликристаллический нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> является сложной керамикой, представляющая интерес для радиационного материаловедения, поскольку является единственной нитридной керамикой [1-5], в которой были обнаружены латентные треки. К настоящему времени уже большее количество исследований было посвящено отклику керамических материалов, в частности Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при воздействии нейтронами и низкоэнергетическими ионами, их результаты позволяют создать достаточно полноценное и всестороннее понимание механизмов дефектообразования и, как следствие, радиационно стимулированные изменения свойств материалов [6-11]. Влияние же структурных нарушений, образованных воздействием быстрых тяжелых ионов, все еще остается малоизученным. Так же необходимо отметить, что большая часть имеющихся работ посвящена исследованию протяженных треков и определению порогового уровня ионизационных потерь для их образования, что не дает необходимой информации о начале процесса разрушения кристаллической решетки и внутренних остаточных механических напряжениях, следовательно, не позволяет оценить нижнюю границу радиационной стойкости материала.

В настоящей работе представлены результаты исследования механизмов формирования радиационных повреждений при облучении тяжелыми ионами с энергиями осколков деления в поликристаллическом  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , как единственной керамике, ассоциированной с треками, на основе пьезоспектроскопического анализа профилей механических напряжений и оценки нижней границы его радиационной стойкости.

Образцы нитрида кремния облучались ионами  $^{132}\text{Xe}$  с энергией 167 МэВ и ионами  $^{209}\text{Bi}$  с энергией 710 МэВ в диапазоне флюенсов от  $1 \times 10^{11}$  до  $4.87 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре на циклотронах ИЦ-100 и У-400 в ЛЯР ОИЯИ [13, 14]. Облученные образцы были изучены с помощью рамановской спектроскопии (AFM-Raman instrument Solver Spectum, NT-MDT). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с поверхности и на поперечных сечениях отполированного нитрида кремния вдоль траектории движения ионов. Для исследования образцов использовался синий лазер с длиной волны  $\lambda=473$  нм. Сканирование начиналось на расстоянии около 4-5 мкм от переднего края поверхности образца. Кроме этого, исследование поверхности скола проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 10кВ.

Спектры комбинационного рассеяния исходного образца нитрида кремния имеют 10 комбинационных пиков. Анализ спектров до и после облучения показал, что происходит уширение всех кристаллических колебательных мод, а также снижение их интенсивности, что вероятнее всего связано с радиационно-индуцированной аморфизацией слоя. Переход из кристаллического в аморфное состояние начинается при значениях флюенса более  $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  ионов Хе и  $1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  ионов Вi. Процесс аморфизации начинается с приповерхностного слоя с постепенным распространением на глубину по мере увеличения флюенса бомбардирующих ионов. При флюенсах  $4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  ионов Хе и  $1 \times 10^{13}$  ионов Вi ни одна из кристаллических мод не была обнаружена.

Поскольку интенсивность сигнала сильно зависит от рельефа, в качестве параметра для сравнения спектров была выбрана полуширины на полувысоте FWHM. На рис.1 показаны изменения FWHM главной линии комбинационного рассеяния  $204 \text{ см}^{-1}$  по профилю облученного слоя ионами ксенона и висмута, причем FWHM для ионов ксенона наблюдались больше в приповерхностном слое и в конце области пробега ионов (~8 мкм).

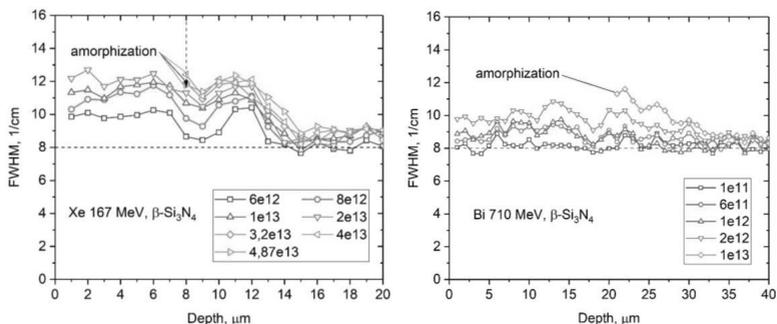


Рисунок 1. Изменение FWHM главной линии комбинационного рассеяния  $204\text{ см}^{-1}$  с ростом флюенса ионов Xe и Bi

Известно, что толщина слоя, аморфизованного в результате многократного перекрытия трековых областей может быть использована для косвенного определения величины удельных ионизационных потерь энергии быстрых тяжелых ионов для образования латентных треков  $S_{et}$ . Длина аморфизованного слоя составляет порядка 8 мкм при проективном пробеге ионов ксенона  $R_p=13,4$  мкм, что соответствует значению  $S_{et}=10,6$  кэВ/нм. Толщина аморфизованного слоя для ионов Bi составляет  $\sim 20$  мкм.

Были зарегистрированы сдвиги положения пиков в рамановских спектрах в зависимости от глубины проникновения ионов, что указывает на появление внутренних механических напряжений в кристаллах после облучения. На рис. 2 показаны изменения спектрального положения линии  $862\text{ см}^{-1}$ . Данная линия является более значимой, так как это полоса с самым высоким пьезоспектроскопическим коэффициентом,  $2,22\text{ ГПа/см}^{-1}$  [15].

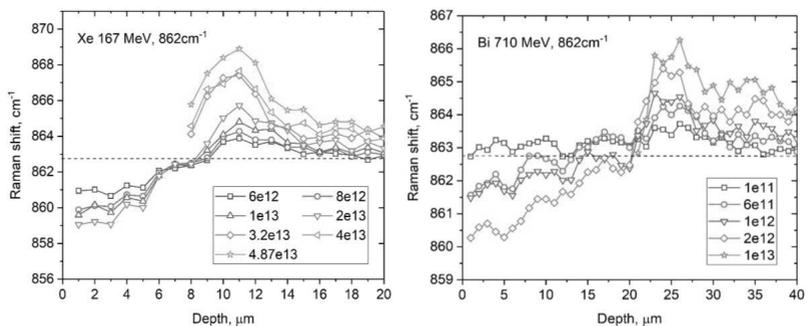


Рисунок 2. Изменение спектрального положения линии комбинационного рассеяния  $862\text{ см}^{-1}$  с ростом флюенса ионов Xe и Bi.

Положение пика смещается с приповерхностного слоя в глубину от низкого в сторону большего волнового числа с увеличением сжимающего напряжения. Как видно из рисунков, напряжение сжатия достигает максимума на глубине 10-13 мкм для ионов Хе и 23-26 мкм для ионов Вi далее с увеличением глубины происходит его постепенное уменьшение и на глубине, превышающей пробег ионов монотонная релаксация. Уровень напряжения регистрируется и на необлученной части, что говорит о том, что решетка находится под действием чередующихся растягивающих и сжимающих напряжений, вызывающих деформацию (изгиб) образца. Переход через исходную линию уровня напряжения можно рассматривать как источник градиента напряжений.

- [1] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 191, №. 1-4, P. 758-766, 2002.
- [2] A. Jansse van Vuuren, A. Ibrayeva, V. Skuratov, M. Zdorovets, Analysis of the microstructural evolution of silicon nitride irradiated with swift Xe ions, *Ceramics International*, Vol. 46, №. 6, P. 7155-7160, 2020.
- [3] T. Kitayama, Y. Morita, K. Nakajima, K. Narumi, Y. Saitoh, M. Matsuda, M. Sataka, M. Tsujimoto, S. Isoda, M. Toulemonde, K. Kimura, Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C60 ions, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 356, P. 22-27, 2015.
- [4] B. Canut, A. Ayari, K. Kaja, A.L. Deman, M. Lemiti, A. Fave, A. Souffi, S. Ramos, Ion-induced tracks in amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 266, №. 12-13, P. 2819-2823, 2008.
- [5] Y. Morita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojoo, M. Tsujimoto, S. Isoda, K. Kimura, Surface effect on ion track formation in amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 315, P. 142-145, 2013.
- [6] J. Gan, Y. Yang, C. Dickson, T. Allen, Proton irradiation study of GFR candidate ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 389, No 2, P. 317-325, 2009.
- [7] M.L. Taubin, Radiation effects in ZrC, NbC, ZrN interstitial phases, *Atomnaya Energiya*, Vol. 69, No 3, P. 176-177, 1990.
- [8] F. Lu, M. Lang, M. Huang, F. Namavar, C. Trautmann, R.C. Ewing, J. Lian, ZrSi formation at ZrN/Si interface induced by ballistic and ionizing radiations, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 286, P. 266-270, 2012.
- [9] M. Milosavljevic, A. Grce, D. Perusko, M. Stojanovic, J. Kovac, G. Drazic, A.Yu. Didyk, V.A. Skuratov, A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 133, No 2-3, P. 884-892, 2012.
- [10] H. Wang, R. Araujo, J.G. Swadener, Y. Q. Wang, X. Zhang, E.G. Fu, T. Cagin, Ion irradiation effects in nanocrystalline TiN coatings, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 261, No 1-2, P. 1162-1166, 2007.
- [11] S. Mansouri, P. Marie, C. Dufour, G. Nouet, I. Monnet, H. Lebius, Swift heavy ions effects in III-V nitrides, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 266, No 12-13, P. 2814-2818, 2008.
- [12] V. Sergo et al., Stress Dependence of the Raman Spectrum of  $\beta$ -Silicon Nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, T. 79, №. 3, C. 781-784, 1996.
- [13] Б.Н. Гикал, С.Н. Дмитриев, Г.Г. Гульбемян и др., Ускорительный комплекс ИЦ-100 для проведения научно-прикладных исследований. Письма в ЭЧАЯ, т.5, №1 (143), с. 59 – 85, 2008.
- [14] Г.Н. Флеров, Ю.Ц. Оганесян, А.М. Анриянов, Б.Н. Гикал, Г.Г. Гульбемян, А.И. Иваненко, Б.А. Иваненко, Б.А. Кленнин, С.И. Козлов, И.В. Колесов, В.Б. Кутнер, В.Н. Мельников, Р.Ц. Оганесян, В. А. Чугурев, Разработка ускорительного комплекса тяжелых ионов ОИЯИ У-400 – У-400М.
- [15] N. Muraki, G. Katagiri, V. Sergo, G. Pezzotti, T. Nishida, Mapping of residual stresses around an indentation in  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using Raman spectroscopy, *J. Mater. Sci.*, 32, P. 5419-5423, 1997.

**ИМПЛАНТАЦИЯ FE В МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ MO И TA:  
ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА И EXAFS  
FE IMPLANTATION INTO METALLIC MO AND TA:  
MOSSBAUER EFFECT AND EXAFS**

В.А. Андрианов<sup>1</sup>, К.А. Бедельбекова<sup>2</sup>, А.Л. Трегуб<sup>3</sup>  
V.A. Andrianov<sup>1\*</sup>, К.А. Bedelbekova<sup>2</sup>, A.L. Tregub<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup>*Lomonosov Moscow State University, Scobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991, Russia, andrva22@mail.ru*

<sup>2</sup>*Institute of Nuclear Physics of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032, Kazakhstan*

<sup>3</sup>*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia*

The implantation of <sup>57</sup>Fe ions into Mo and Ta was studied by X-ray diffraction, <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and EXAFS. It was shown that the samples retain the bcc crystal structure. Fe atoms in Mo were predominantly localized in substitutional positions; the vacancy concentration was estimated about 20 at.%. In Ta, Fe atoms form several configurations based on substitutional and interstitial positions. The EXAFS spectra were calculated for typical atomic configurations resulting from irradiation.

Физика радиационных повреждений является важным вопросом при эксплуатации существующих ядерных реакторов и при создании новых ядерных и термоядерных устройств. Материалы, находящиеся в активных зонах, должны быть устойчивы к воздействию интенсивных потоков не только нейтронов, но также протонов и  $\alpha$ -частиц. Основным материалом, который планируется использовать в передней стенке термоядерного реактора, является вольфрам. Другими тугоплавкими материалами, которые могут быть также использованы в ядерных устройствах, являются Mo и Ta.

В настоящей работе высокодозные радиационные повреждения в Mo и Ta создавались путем имплантации ускоренных ионов <sup>57</sup>Fe. Исследования были выполнены локальными методами: такими как эффект Мессбауэра и EXAFS. Как известно, эффект Мессбауэра позволяет измерять сверхтонкие электрические и магнитные поля на ядрах <sup>57</sup>Fe, которые определяются локальным электронным окружением. С учетом этого могут быть определены локальная атомная конфигурация и фазы, в которых локализуются атомы железа. Синхротронный метод EXAFS при регистрации поглощения рентгеновских лучей вблизи К-края поглощения атомов Fe

также дает информацию о ближайшем атомном окружении имплантированных атомов. Таким образом, два метода должны давать согласованную информацию о локализации атомов Fe в матрицах Mo и Ta в условиях высокодозного облучения

Исследуемые образцы представляли собой металлические фольги Mo и Ta толщиной 20 мкм. Чистота исходных Ta и Mo была не хуже 99.9. Облучение ионами  $^{57}\text{Fe}$  с энергией 1 МэВ проводилось при комнатной температуре на ускорителе тяжелых ионов Института Ядерной Физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Плотность ионного тока поддерживалась в интервале 50–100 нА. Флюенс ионного потока для всех образцов составил  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

Профиль концентрации имплантированных атомов Fe и количество первичных дефектов (вакансий и выбитых атомов матрицы) рассчитывались с помощью программы SRIM. Для обеих матриц общая толщина имплантированного слоя составляла примерно 600 нм; максимальная концентрация атомов  $^{57}\text{Fe}$  равнялась  $\approx 2.5$  ат% на глубине 270-300 нм. Концентрация первичных дефектов, представленная параметром DPA (число смещений на один атом матрица) имела максимальные значения на глубине примерно 200 нм и составляла для Mo DPA=300 и для Ta DPA=450. Столь большие значения DPA означают предельно сильное воздействие облучения на вещество. Более детально расчеты SRIM представлены в [1].

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER. Рентгеновская дифракция не обнаружила образования дополнительных фаз и демонстрировала присутствие только исходной ОЦК кристаллической структуры [1]. Параметр решетки, полученный с облученной стороны для Mo  $a_{\text{обл}} = 3,142$  А, был несколько меньше стандартных значений  $a_{\text{ст}} = 3,147$  А, а для Ta  $a_{\text{обл}} = 3,304$  А был близок к стандартному значению  $a_{\text{ст}} = 3,299$  А.

Мессбауэровские исследования проводились в двух режимах: 1) в стандартной геометрии на пропускание (МС) и 2) с регистрацией электронов конверсии из облученной поверхности материала (КЭМС). EXAFS спектры были измерены в Синхротронном центре Курчатовского института (Москва). Измерения облученных образцов Mo и Ta были проведены в флуоресцентном режиме в области энергий К-края Fe. Таким образом, были получены данные о кристаллическом окружении имплантированных атомов Fe.

### **Мессбауэровские спектры**

Мессбауэровские спектры КЭМС для матриц Mo и Ta содержали информацию только о поверхностном слое толщиной 100-150 нм. Спектры состояли из синглета S1 и

дублета D1. Спектры пропускания (МС) регистрировали все имплантированные атомы  $^{57}\text{Fe}$ , локализованные в слое 600 нм. Спектры MS анализировались совместно со спектрами КЭМС и состояли из синглета S1, дублета D1, и синглета S2. Соответственно, синглет S2 отвечал более глубоким слоям. Синглеты S1 и S2 относились к симметричной локализации атомов Fe с квадрупольным расщеплением, близким к нулю. Суммарная интенсивность синглетных состояний S1+S2 в Mo равнялась 89% и в Ta – 83% [1].

В спектре Mo синглетная линия S2 имела малую ширину  $G_s = 0.27$  мм/с, что означало, что “синглетные” позиции в Mo, (S1+S2), соответствовали атомам Fe, которые замещали атомы Mo в ОЦК кристаллической решетке. Иными словами, даже при сильном радиационном воздействии, ( $DPA \approx 200$ ) в матрице Mo в основном образуется твердый раствор замещения Fe в Mo.

В матрице Ta синглетные компоненты мессбауэровских спектров сильно уширены. Можно предположить, что атомы Fe в Ta имеют более сложную локализацию в кристаллической решетке, чем в атомы Fe в молибдене.

Дублетные состояния в Mo и Ta локализованы в тонком поверхностном слое. Квадрупольное расщепление свидетельствует о сильном нарушении симметрии в окружении атомов Fe. Можно предположить, что эти дефектные состояния связаны с образованием кластеров атомов Fe и локализации кристаллических вакансий в ближайшем окружении.

#### **EXAFS на атомах Fe в Mo и Ta.**

На рис. 1а и 2а приведены экспериментальные спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Mo и Ta. Кривые Mo1 и Ta1 соответствует облученным образцам, кривые Mo2 и Ta2 – образцам, которые после облучения были отожжены в вакууме при температуре 700°C в течение 2 часов. При этой температуре заметную подвижность имеют междоузлии и вакансии, однако подвижность собственно атомов Mo, Ta и Fe мала и рекристаллизация структуры не происходит. Из сравнения данных Mo1 и Mo2 на рис. 1а видно, что отжиг не вызывает существенных изменений в спектрах EXAFS, и следовательно, в локализации атомов Fe в решетке Mo.

На рис. 1б изображено распределение атомов по координационным сферам для идеальной ОЦК решетки Mo. Из сравнения Рис. 1а и 1б видно, что положение атомов ОЦК решетки Mo близко к максимумам экспериментальных спектров EXAFS. Это означает, что атомы Fe преимущественно занимают позиции замещения в Mo.

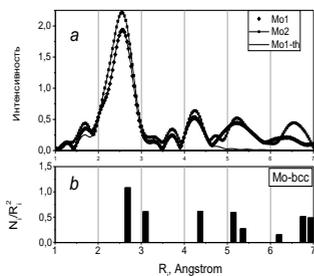


Рис. 1. *a* – Спектры EXAFS для Fe в Mo.  
*b* - Позиции атомов в оцк решетке Mo

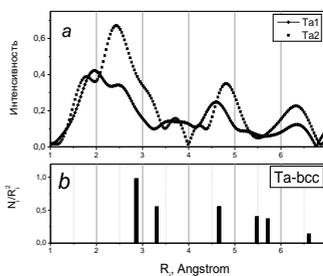


Рис. 2. *a* – Спектры EXAFS для Fe в Ta.  
*b*. Позиции атомов в оцк решетке Ta

Кривая Mo1-th на рис.1a показывает математическую обработку экспериментальных данных Mo1 в модели ОЦК кристаллической решетки. Из обработки следует, что 1-ой координационной сфере вокруг атомов Fe расположено в среднем 5.9 атомов Mo и 0.3 атома Fe и 1.9 позиции вакантны. Это соответствует концентрации Fe равной 3.7 ат.% и концентрации вакансий 24 ат.%. Полученные значения дают реальные данные о радиационных повреждениях Mo в отличие от расчетов SRIM, которые следует рассматривать, как начальное приближение.

Для матрицы Ta из сравнения кривых Ta1 и Ta2 на рис. 2a следует, что отжиг при  $T=700^{\circ}\text{C}$  вызывает заметные изменения в спектрах EXAFS, и следовательно, в локализации атомов Fe. На рис. 2b изображено распределение атомов по координационным сферам для идеальной ОЦК решетки Ta. Из рис.2a и b видно, что локализация атомов Fe не соответствует позициям замещения, и имеет более сложную локализацию.

Для анализа экспериментальных данных Ta были проведены расчеты спектров EXAFS для типичных атомных конфигураций, возникающих в результате облучения: атомы Fe в позиции замещения, смешанная гантель Fe-Ta в позиции внедрения, вакансии в ближайшем окружении Fe и сегрегация атомов Fe. В расчетах, выполненных с помощью теории функционала электронной плотности, учитывалась релаксация решетки вокруг вакансий и примесных атомов Fe, имеющих существенно меньший радиус, чем атомы Ta. Основной вывод состоит в том, что атомы Fe образуют в матрице Ta несколько конфигураций на основе позиции замещения с локализацией вакансий в ближайшем окружении. В образцах без отжига возможно небольшая концентрация позиций внедрения.

1. V.A. Andrianov, K.A. Bedelbekova, A.N. Ozernoy, M.F. Vereshchak, I.A. Manakova Nucl. Instr. and Meth. B. 475 (2020) 71.

## ION IMPLANTATION FOR MOSFETs BASED ON $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A.V. Almaev

*Research and Development Center for Advanced Technologies in Microelectronics, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, e-mail: almaev\_alex@mail.ru*

The need to improve the efficiency of communication systems and some types of electrical equipment, such as inductive motor controllers and power supplies, requires the development of power electronics components with the parameters unattainable for previously used semiconductors. As a base material for such devices,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is of particular interest due to its large band gap (4.5–4.9 eV), which provides a high breakdown field strength, the ability to withstand high temperatures, as well as the possibility to change the conductivity over a very wide range by doping, etc [1,2]. When choosing a material for the power devices fabrication, a very important criterion is the Baliga figure of merit (BFOM), which determines the power losses during device operation: the higher the BFOM is, the lower power losses are. The relation  $\text{BFOM} = V_{\text{br}}^2/R_{\text{on}}$  is based on the assumption that power losses are due to energy dissipation in the “on-state” resistance  $R_{\text{on}}$ , where  $V_{\text{br}}$  is breakdown voltage.

Ion implantation is a key method in processing of practically all semiconductor devices. The main advantages of this method include: 1) the precise dosage of dopants; 2) ability to control the spatial distribution of dopants and to use radiation defects generated by ion irradiation to modify the material properties - "defect engineering"; 3) relatively low temperatures required for the implantation-related technology. All these advantages and a number of other useful features of ion implantation can be exploited to enhance the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potential in device applications. Investigations on the Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ion implantation have begun quite recently, and only a relatively small range of problems of fundamental or applied aspects have been faced so far [3]. Nevertheless, the advantages of this method have already been demonstrated for a number of important practical applications.

Ion implantation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated for the development of two types of power devices – MOSFET and SBD. In particular, the implantation of Si<sup>+</sup> ions into  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers was used to form ohmic contacts for SBD [4-6], contact regions of the source/drain and the channels of MOSFET [7-16]. By Mg<sup>+</sup> or N<sup>+</sup> implantation into  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers, a Current Blocking Layer (CBL) in vertical type MOSFET devices was created [12-14], as well as high-resistance regions and guard rings near the SBD anode [5,17]. In Ref. [18], the possibility to create both low-resistance regions for the formation of ohmic contacts and high-resistance

layers near the edges of the SBD anode by Ar<sup>+</sup> implantation was shown. For the formation of MOSFETs on heterogeneous structures, a method of exfoliation and bonding was developed, based on irradiation with H<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> [19,20].

The tetravalent Si is substitutional single donor, which replace trivalent Ga and induce shallow donor impurity in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. According to the latest reviews [21,22], the donor level of Si lies 16 - 50 meV below the conduction band minimum  $E_c$ . By manipulations at synthesis and subsequent treatment of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it is possible to obtain an electron concentration  $n$  in the range of  $10^{16}$  -  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> in bulk material and  $10^{14}$  -  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> in epitaxial thin films. The values of the Hall mobility of 184 cm<sup>2</sup>/(V×s) have been achieved in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si.

Mg and N are promising dopants for semi-insulating  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and to create high resistance region in the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mg substitute Ga and N substitute O in the lattice of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These impurities induce deep acceptor levels, 1.5 eV and 2.0 eV above the valence band maximum  $E_v$  of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively [21,23,24]. It is worth noting that according to theoretical calculations holes in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are self-trapped, localized as small polarons at a single O site, and practically immobile. Experimentally, it was also not possible to obtain reliable p-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. High concentrations of Mg and N ( $10^{18}$  -  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) allow compensating of donors in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is also found that these impurity forms complexes and donor-acceptor pairs with H and Si. Mg and N demonstrate distinct migration behavior. Mg diffuses easily via an interstitial mechanism, N migrates via a N–V<sub>O</sub> complex with a much larger migration barrier, making N more immobile, where V<sub>O</sub> is oxygen vacancy. Defect clusters are formed in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers implanted by Mg<sup>+</sup>. As a result, with an increase in annealing temperature, the leakage current increases. For the samples with N<sup>+</sup> implantation, the leakage current, on the contrary, decreases. Therefore, using N<sup>+</sup> ions gives better results and for power electronics N<sup>+</sup> implantation is more preferable. The properties of the Ar impurity in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are practically not studied.

*D-mode MOSFET.* In the early works [7-9,11,25] ion implantation was used in the development of a depleted-mode MOSFET (D-mode MOSFET). At the initial stage, Si<sup>+</sup> implantation was used only for the formation of ohmic n<sup>++</sup> contact regions to the source/drain, while the channel was created by Sn doping during the growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. Si<sup>+</sup> ions were implanted to a depth of 150 nm. The Si concentration in the implanted regions was  $5 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. The activation annealing was carried out at a temperature  $T_{ann}$  of 925 °C in an N<sub>2</sub> atmosphere for 30 minutes. The specific contact resistance  $\rho_c$  was  $8.1 \times 10^{-6}$  Ω×cm<sup>2</sup> which was an order of magnitude lower than in the case of Sn diffusion [26]. In this way, devices were created with the following characteristics: a gate length  $L_g = 2$  μm; drain current  $I_d = 39$

mA/mm at gate voltage  $V_g = +4$  V;  $V_{br} = 404$  V at  $V_g = -20$  V; the ratio of currents in open and closed states  $I_{don}/I_{doff} > 10^{10}$ . The MOSFET characteristics remain stable over the operating temperature range (20 – 250 °C).

In continuation of this series of works, Si<sup>+</sup> implantation was used to form the MOSFET channels. For this purpose, a 300-nm-deep *n*-type region was created by implantation of Si<sup>+</sup> into a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film grown by MBE on a semi-insulating gallium oxide substrate [8]. Implantation conditions during the channel formation were [8,9]:  $E = 10 - 330$  keV;  $D = 1.1 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Annealing was carried out under the above mentioned conditions. The average *n* in the channel was  $3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Such channel is more stable. The Sn impurity segregate in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film [11]. MOSFET with implanted channel demonstrate the following parameters:  $I_d = 65$  mA/mm at  $V_g = +6$  V;  $V_{br} = 415$  V at  $V_g = -30$  V;  $I_{don}/I_{doff} > 10^{10}$ . In these works a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wafer with a Fe concentration of  $\sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> was used as a semi-insulating substrate. An enhanced diffusion of Fe atoms from the semi-insulating substrate into the implanted semiconductor layer due to defects formed upon Si<sup>+</sup> implantation took place. This diffusion leaded to deterioration in the MOSFET performance. The formation of a buffer UID  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer between a semi-insulating substrate and a Si<sup>+</sup> implanted channel effectively eliminated the penetration of Fe into the channel region [9].

In Ref. [10], an additional Field-Plate (FP) electrode (FP-MOSFET mode) was introduced into the device design, which made it possible to achieve the following device parameters:  $V_{br} = 755$  V at  $V_g = -55$  V;  $I_d = 78$  mA/mm at  $V_g = +4$  V. It should be noted that there was practically no variation of the drain current with the stability of characteristics up to operating temperatures of 300 °C.

A higher implantation dose ( $1.5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>) of Si<sup>+</sup> allowed to achieve better characteristics of MOSFETs with n<sup>++</sup> source/drain regions [15,16,27]. Ion energies during multiple implantations were 10, 30, 60, and 100 keV. The total implantation depth was 210 nm, and the average silicon concentration was  $\sim 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. For the D-mode FP-MOSFET, the following parameters were achieved:  $V_{br} = 720$  V in air, and  $V_{br} = 2360$  V in a mixture of inert gas with fluorine. In Ref. [28], Si<sup>+</sup> implantation was used to form a source and drain, a self-aligned gate, and a thin channel (22 nm). A record value of the maximum transconductance of 35 mS/mm was obtained. The contact resistance value was  $1.5 \Omega \times \text{mm}$ .

In Refs. [12-14], vertical mode MOSFET were presented. It is noted that, for high voltage and high power devices, vertical mode is highly desirable since it allows superior field termination and current drives. For such MOSFETs, it becomes necessary to form areas of charge carrier drift by creating a current blocking layer (CBL). This layer was formed by Mg<sup>+</sup>

and  $N^+$  ion implantation into  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layers grown by the HVPE method. The conditions for  $Mg^+$  implantation were [10]:  $E = 560$  keV;  $D = 8 \times 10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ .  $N^+$  implantation was carried out at  $E = 480$  keV and  $D = 4 \times 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ . The magnesium and nitrogen concentrations at a depth of  $0.5 - 0.6$   $\mu\text{m}$  were  $2 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  and  $1.5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , respectively. After the activation annealing for 30 minutes in  $N_2$  at  $1000$   $^\circ\text{C}$  for  $Mg^+$  and  $1100$   $^\circ\text{C}$  for  $N^+$ , these impurities significantly reduced the electron concentration in CBL. Transistor structures with CBL formed by  $Mg^+$  implantation were characterized by a significant leakage current (exceeding  $10$   $\text{A}/\text{cm}^2$  at a voltage of  $1$  V). The reason for this was explained by the Mg diffusion confirmed by the SIMS. The nitrogen has a significantly lower diffusion coefficient, which makes it possible to use higher annealing temperatures required for the efficient activation of embedded ions. It should be noted that the characteristics of vertical mode MOSFETs were still inferior compared to lateral mode.

*E-mode MOSFET.* In Ref. [12],  $Si^+$  implantation was used for the development of Enhanced-mode (E-mode) MOSFETs with  $n^{++}$  contact regions of the source/drain. The devices were characterized by a low parasitic resistance between the source and drain ( $2.2$   $\Omega \times \text{mm}$ ) and a small specific contact resistivity ( $\rho_c = 7.5 \times 10^{-6}$   $\Omega \times \text{cm}^2$ ). For the E-mode FP-MOSFET [29], the use of  $Si^+$  implantation for the source and drain formation made it possible to achieve the following values of  $V_{br}$ , BFOM and  $R_c$ :  $3000$  V;  $94$   $\text{MW} \times \text{cm}^{-2}$ ;  $2$   $\Omega \times \text{mm}$ , respectively. For the development of an E-mode MOSFET of vertical type, in addition to the formation of  $n^+$  channel by  $Si^+$  implantation and  $n^{++}$  contact regions and CBL by  $N^+$  implantation, an access region was formed that differed from the contact regions by a higher concentration of  $Si^+$ . The characteristics of the E-mode MOSFET of vertical type were also inferior to the characteristics of the MOSFET of lateral type, but modern results promise a transformational impact. For example in Ref. [30] record values of  $V_{br} = 2633$  V and a BFOM =  $280$   $\text{MW} \times \text{cm}^{-2}$  for the vertical E-mode MOSFET among all types of power  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  MOSFETs, in which ion implantation was used to create ohmic contacts, were demonstrated. The authors noted the effect of post-deposition annealing at  $350$   $^\circ\text{C}$  for  $1$  min under  $N_2$  to achieve a record low  $R_{on} = 5.2$   $\text{m}\Omega \times \text{cm}^2$  and a high channel mobility of  $\sim 130$   $\text{cm}^2/(\text{V} \times \text{s})$ .

*Exfoliation.* The  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  disadvantage is its very low thermal conductivity, which creates certain problems in the development of power electronic devices based on this material. To improve the conditions for heat dissipation, it seems that it would be sufficient to deposit thin films of gallium oxide on materials with a higher thermal conductivity, e.g. on diamond or SiC [19,20]. However, due to the large lattice mismatch, the synthesis of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films with high-quality on such substrates is problematic. In works [18-20], the ion-cutting

(exfoliation) technique was used to eliminate this disadvantage. Bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was implanted with high-dose H<sup>+</sup>. After that, an interface layer was formed on the wafer surface by deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or amorphization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by irradiation with Ar<sup>+</sup> ions, and the resulting structure was bonded with Si or SiC substrate. During the subsequent annealing, the implanted hydrogen migrated and accumulated at a certain depth, creating a high level of stress. As a result of this stress, the exfoliation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layer occurred. Since the conductivity of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film was deteriorated upon H<sup>+</sup> implantation, the obtained heterogeneous structure was doped by Si<sup>+</sup> implantation at  $E = 15$  keV and  $D = 5 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, after which D-mode and E-mode MOSFETs were fabricated on the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. The source and drain areas were doped using additional Si<sup>+</sup> implantation. The authors noted the high stability of the obtained devices characteristics in comparison with the devices fabricated on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. The breakdown voltage  $V_{br}$  was 570 V at 300 K and increased to 605 V at 500 K.

The developed devices demonstrate high breakdown voltages, low leakage currents, low resistance of ohmic contacts and stability of parameters in a wide temperature range. It is remarkable that almost every new publication reports new achievements in terms of device characteristics improvement. Apparently, the use of ion implantation has not yet reached the limits of its capabilities in improving the characteristics of these devices.

1. S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, Appl. Phys. Rev. 5 (2018) 011301.
2. S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, Rev. Adv. Mater. Sci. 44 (2016) 63.
3. A. Nikolskaya, E. Okulich, D. Korolev, A. Stepanov, D. Nikolitchev, A. Mikhaylov, D. Tetelbaum, A. Almaev, C. A. Bolzan, A. Jr Buaczik, R. Giulian, P. L. Grande, A. Kumar, M. Kumar, D. Gogova. J. Vac. Sci. Technol. (2021) In press.
4. M.H. Wong, C.H. Lin, A. Kuramata, S. Yamakoshi, H. Murakami, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 102103.
5. C.-H. Lin, Y. Yuda, M.H. Wong, M. Sato, N. Takekawa, K. Konishi, T. Watahiki, M. Yamamuka, H. Murakami, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, IEEE Electron Device Lett. 40 (2019) 1487.
6. K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, Appl. Phys. Express 6 (2013) 086502.
7. M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M. Hoi Wong, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 123511.
8. M. Higashiwaki, K. Sasaki, M.H. Wong, T. Kamimura, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, in Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM (2013).
9. M.H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 032105.
10. M.H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, IEEE Electron Device Lett. 37 (2016) 212.
11. M.H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 1202B9.

12. M.H. Wong, H. Murakami, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, *IEEE Electron Device Lett.* 41, (2020) 296.
13. M.H. Wong, K. Goto, Y. Morikawa, A. Kuramata, S. Yamakoshi, H. Murakami, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, *Appl. Phys. Express* 11, (2018) 064102.
14. M.H. Wong, K. Goto, H. Murakami, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, *IEEE Electron Device Lett.* 40 (2019) 431.
15. Y. Lv, X. Zhou, S. Long, S. Liang, X. Song, X. Zhou, H. Dong, Y. Wang, Z. Feng, S. Cai, *Semicond. Sci. Technol.* 34 (2019) 11LT02.
16. Y. Lv, X. Zhou, S. Long, X. Song, Y. Wang, S. Liang, Z. He, T. Han, X. Tan, Z. Feng, H. Dong, X. Zhou, Y. Yu, S. Cai, M. Liu, *IEEE Electron Device Lett.* 40 (2019) 83.
17. H. Zhou, Q. Feng, J. Ning, C. Zhang, P. Ma, Y. Hao, Q. Yan, J. Zhang, Y. Lv, Z. Liu, Y. Zhang, K. Dang, P. Dong, Z. Feng, *IEEE Electron Device Lett.* 40 (2019) 1788.
18. Y. Gao, A. Li, Q. Feng, Z. Hu, Z. Feng, K. Zhang, X. Lu, C. Zhang, H. Zhou, W. Mu, Z. Jia, J. Zhang, Y. Hao, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019).
19. W. Xu, X. Wang, Y. Wang, T. You, X. Ou, G. Han, H. Hu, S. Zhang, F. Mu, T. Suga, Y. Zhang, Y. Hao, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM 2019-Decem* (2019) 274.
20. Y.B. Wang, W.H. Xu, T.G. You, F.W. Mu, H.D. Hu, Y. Liu, H. Huang, T. Suga, G.Q. Han, X. Ou, Y. Hao, *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 63 (2020) 277311.
21. M.J. Tadjer, J.L. Lyons, N. Nepal, J.A. Freitas Jr., A.D. Koehler, G.M. Foster, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 8 (2019) Q3187.
22. J. Zhang, J. Shi, D.-C. Qi, L. Chen, K.H.L. Zhang, *APL Mater.* 8 (2020) 020906.
23. J.L. Lyons, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 05LT02.
24. J.R. Ritter, J. Huso, P.T. Dickens, J.B. Varley, K.G. Lynn, M.D. McCluskey, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 052101.
25. M.H. Wong, K. Sasaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki, *IEEE Electron Device Lett.* 37 (2016) 431.
26. K. Zeng, J.S. Wallace, C. Heimbürger, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, J.A. Gardella, U. Singisetti, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 513.
27. Y. Lv, H. Liu, X. Zhou, Y. Wang, X. Song, Y. Cai, Q. Yan, C. Wang, S. Liang, J. Zhang, Z. Feng, H. Zhou, S. Cai, Y. Hao, *IEEE Electron Device Lett.* 41 (2020) 537.
28. K.J. Liddy, A.J. Green, N.S. Hendricks, E.R. Heller, N.A. Moser, K.D. Leedy, A. Popp, M.T. Lindquist, S.E. Tetlak, G. Wagner, K.D. Chabak, G.H. Jessen, *Appl. Phys. Express* 12 (2019) 126501.
29. Y. Lv, X. Zhou, S. Long, Y. Wang, X. Song, X. Zhou, G. Xu, S. Liang, Z. Feng, S. Cai, X. Fu, A. Pu, M. Liu, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 14 (2020) 1900586.
30. W. Li, K. Nomoto, Z. Hu, T. Nakamura, D. Jena, H. G. Xing, 2019 *IEEE International Electron Devices Meeting, IEDM*, (2019)

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В  
МЕТАЛЛАХ С ЗАДАНЫМИ ДЕФЕКТАМИ СТРУКТУРЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ  
MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF PROCESSES IN METALS WITH  
PRESCRIBED STRUCTURE DEFECTS UNDER IRRADIATION WITH METAL  
NANOCLUSTERS**

Б. Батгэрэл<sup>1,3</sup>, И.В. Пузынин<sup>1</sup>, Т.П. Пузынина<sup>1</sup>, И.Г. Христов<sup>2</sup>, Р.Д. Христова<sup>2</sup>,  
З.К. Тухлиев<sup>1</sup>, З.А. Шарипов<sup>1</sup>  
B. Batgerel<sup>1,3</sup>, I.V. Puzynin<sup>1</sup>, T.P. Puzynina<sup>1</sup>, I.G. Hristov<sup>2</sup>, R.D. Hristova<sup>2</sup>, Z.K. Tukhliev<sup>1</sup>,  
Z.A. Sharipov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия, zafar@jinr.ru

<sup>2</sup>Софийский университет "Св. Климент Охридски", София, Болгария

<sup>3</sup>Монгольский государственный университет науки и технологии, Улан-Батор,  
Монголия

A technique for molecular dynamics modeling of structural changes in the crystal lattice of a metal containing specified defects irradiated by metal nanoclusters is presented. As an example, the simulation of processes in copper targets with specified structural defects irradiated by copper nanoclusters is considered.

В работе представлена методика молекулярно-динамического моделирования структурных изменений, возникающих в металле с кристаллической решеткой, содержащей заданные дефекты, при облучении его металлическими нанокластерами. Реальные образцы кристаллической решетки содержат различные дефекты структуры типа пор, вакансий и дислокаций. Моделирование облучения реальных образцов является актуальной задачей, важной для понимания механизма структурных изменений в мишенях. В качестве примера рассмотрено моделирование процессов в мишенях из меди с заданными дефектами структуры, облучаемых нанокластером меди. Получены результаты численного моделирования: пороговая плотность энергии, приводящая к образованию ударных волн, воздействующих на дефектные структуры облучаемой мишени в зависимости от энергии нанокластера. Установлено образование гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки в глубине мишени в зависимости от энергии нанокластера и размера мишени.

### **Введение**

Результаты моделирования термо-упругих процессов при облучении нанокластерами металла металлической мишени с кристаллической решеткой, содержащей «природные» дефекты, могут представлять интерес в материаловедении. Дефекты кристаллической решетки делятся на точечные (вакансии и примеси),

линейные (дислокации), плоские (граница зерен и поверхности раздела фаз) и объемные (поры и каналы). Различные типы дефектов во многом определяют важные свойства материалов, соответственно изменение дефектов под действием облучения меняет свойства облучаемой мишени. Цель настоящей работы исследование структурных изменений в дефектных мишенях под действием облучения нанокластером [1,2].

Методы молекулярной динамики широко применяются в радиационной физике твердого тела. В данной работе в рамках метода молекулярной динамики моделируется процесс облучения мишени из меди с заданными дефектами нанокластером меди с энергией 1-100 эВ. При этом необходимо отметить, что практическое получение нанокластеров и их ускорение является технически трудной задачей, но моделирование облучения нанокластером может дать нам важную информацию об изменениях в дефектных структурах мишени под действием облучения. В работе моделируются теплофизические процессы, возникающие в мишенях с объемными дефектами типа пор в форме сферы с размерами 1-3 нм. Для применения методов молекулярной динамики существуют готовые программные пакеты (LAMMPS, DL\_POLY, NAMD и др.). В данной работе моделирование проводилось с помощью пакета LAMMPS [3], установленного на гетерогенном вычислительном кластере HybriLit [4]. Для моделирования столкновения атомов нанокластера меди с мишенью при расчетах в качестве межатомного потенциала использовался потенциал взаимодействия Циглера-Бирзака-Литтмарка (ZBL) [5], который корректно описывает взаимодействие атомов с высокими энергиями для коротких расстояний между атомами ( $< 0.5\text{\AA}$ ). Для расстояний между атомами больше  $0.5\text{\AA}$  использовался EAM (Embedded atom model) [6] - потенциал для меди, встроенный в пакет LAMMPS. Визуализация полученных результатов выполнена с помощью программы OVITO [7].

#### **Методика исследований и полученные результаты**

Моделирование проводилось для мишени из меди с размерами  $5\times 5\times 50$  нм (количество частиц в системе  $\sim 110000$ ) с периодическими граничными условиями по оси  $Ox$  и  $Oy$ , облучаемых нанокластером меди с диаметром 1.5 нм. Облучение проводилось по направлению  $Oz$ . Дефекты в мишени типа пор с размером 1.5 нм заданы (расположены) на глубине 18 и 25 нм (Рис.1). При облучении нанокластером структурные изменения происходят в приповерхностном слое 1-10 нм в зависимости от энергии облучения. Воздействие на дефекты в глубине мишени могут оказать ударные волны, возникающие вследствие облучения.

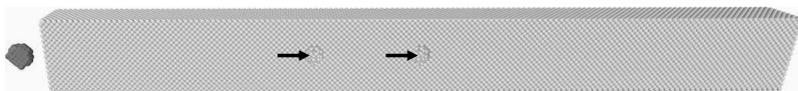


Рис.1. Исходный образец мишени в разрезе с заданными дефектами типа пор с размерами 1.5 нм. Стрелками указаны расположения пор и направления облучения.

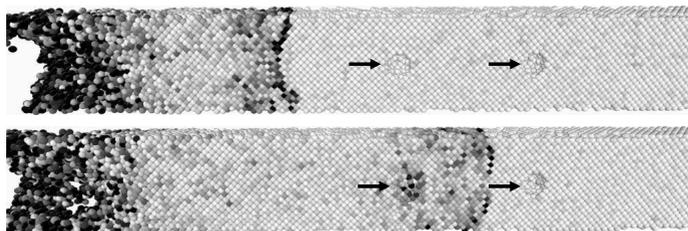


Рис.2. Динамика ударной волны в разрезе мишени в моменты времени 2 пс и 4 пс при облучении нанокластером с энергией 100 эв/атом. Стрелками указаны расположения пор и направления облучения.

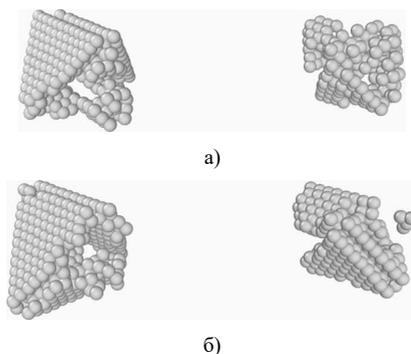


Рис.3. ГПУ-решетки, образованные вследствие ударной волны в окрестности поры мишени в моменты времени 10 пс (а) и 60 пс (б) при облучении нанокластером с энергией 100 эв/атом.

При взаимодействии нанокластера с мишенью возникновение ударной волны зависит от энергии, размера нанокластера и площади облучаемой мишени, то есть в общем случае от плотности энергии, вносимой нанокластером. Следует заметить, что при низких энергиях облучения нанокластером ударная волна в мишени не образуется. Проведенные расчеты показывают, что при энергии облучения нанокластером 5 эв/атом в мишени начинают образоваться ударные волны. Отдельный интерес представляет облучение нанокластером при энергии 100 эв/атом в виду высокой плотности энергии облучения. На рис.2 показаны результаты облучения мишени с

энергией нанокластера 100 эв/атом в моменты времени 2 пс и 4 пс. Полученные результаты наглядно показывает скорость и направление движения ударной волны. На рис.3 приведены воздействия ударной волны на дефектные структуры типа пор в мишени при облучении нанокластером с энергией 100 эв/атом. В этом случае поры заполняются (заделываются) атомами и вокруг пор образуется гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ). ГПУ решетка определена с помощью программы OVITO с использованием функции CNA (common neighbor analysis – общий анализ соседей). Проведенные расчеты в интервале времени 10 пс-500 пс показывают, что ГПУ решетка достаточно стабильно устойчива в этом интервале.

### **Заключение**

Получены результаты моделирования облучения металлической мишени с заданными дефектами в зависимости от энергии нанокластера. Исследованы влияния ударных волн на дефектные структуры в мишени. При облучении нанокластером с энергией 100 эв/атом в окрестности дефектов типа пор образуется устойчивая в интервале времени 10 пс-500 пс гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетка. Этот результат требует дальнейших исследований влияния ударных волн на дефектные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МОКНСМ в рамках научного проекта № 20-51-44001 и Полномочного представителя Республики Болгарии в ОИЯИ.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] V.Batgerel, S.Dimova, I.Puzynin et al. //EPJ Web Conf., 173 (2018) 06001.
- [2] V.Batgerel, I.Puzynin, T.Puzynina et al. //Lecture Notes in Computer Science, vol. 11189. (2019).
- [3] Plimpton S. // J. Comp. Phys. 117. 1-19 (1995) (doi:10.1006/jcph.1995.1039).
- [4] Гетерогенный кластер HybriLit URL: <http://hybrilit.jinr.ru/>
- [5] J.F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Matter," Volume 1, Pergamon, 1985.
- [6] Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S Embedded-atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. Physical Review B, 1986, vol. 33, no. 12, pp. 7983-7991. (doi:10.1103/PhysRevB.33.7983).
- [7] Stukowski A. // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (2010), 015012.
- [8] Alexander Stukowski 2012 Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **20** 045021

**ИОННЫЙ СИНТЕЗ КНИ СТРУКТУР  
СО СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫМ ИЗОЛЯТОРОМ  
ION SYNTHESIS OF SOI STRUCTURES WITH LEAD-SILICATE INSULATOR**

Э.Ю. Бучин, Ю.И. Денисенко  
E.Yu. Buchin, Yu.I. Denisenko

*Ярославский филиал ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, 150007, Ярославль,  
ул. Университетская, 21, e-mail: imi.buchin@rambler.ru*

The process of ionic synthesis of SOI structures based on the sequential implantation of oxygen ions and a glass former into silicon substrates has been investigated. Lead ions were used as a glass former. The features of the formation of a buried silicate layer are considered. The possibility of forming structures with sharp boundaries between cut off silicon and an insulator is shown. The electrical resistivity of these layers and the I – V characteristic of the structure have been measured.

Структуры «кремний на изоляторе» (КНИ) используются в микроэлектронике для создания приборов, устойчивых к радиационному воздействию. Кроме того, они становятся все более востребованным материалом в области МЭМС и при создании микрофотонных чипов [1]. Одним из базовых промышленных методов получения КНИ структур является SIMOX процесс (*separation by implantation of oxygen*). Он основан на прямом синтезе в кремниевых пластинах скрытых оксидных слоев при имплантации ионов кислорода и последующем длительном высоко температурном отжиге (1350°C в течение 4 и более часов) [2]. Для формирования стехиометрического диоксида кремния доза имплантированного кислорода должна составлять  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ . Энергия ионов, в пределах 150÷200 кэВ, определяет глубину залегания изолирующего слоя. Технология хорошо отработана, получаемые структуры имеют высокое качество. Однако они являются дорогостоящими по причине больших энергетических затрат при производстве. С целью снижения стоимости КНИ структур нами была предложена модификация этого процесса [3]. Суть ее состоит в переходе на синтез скрытого силикатного слоя взамен оксидного. При этом дополнительно к кислороду в кремний на ту же глубину имплантируется стеклообразующий агент, ранее были опробованы ионы бора и фосфора. Исследования показали, что таким образом термический бюджет процесса может быть снижен более чем на порядок, поскольку силикатный слой при отжиге формируется достаточно быстро и при меньших температурах. Например, сплошной боросиликатный слой образуется в течение нескольких минут при температуре 1025°C. На рисунке 1 представлено панорамное изображение сечения

такой структуры. Удельное сопротивление изолятора составляло  $3,0 \cdot 10^{14}$  Ом·см, что близко к показателю чисто оксидного слоя, синтезированного по технологии SIMOX.

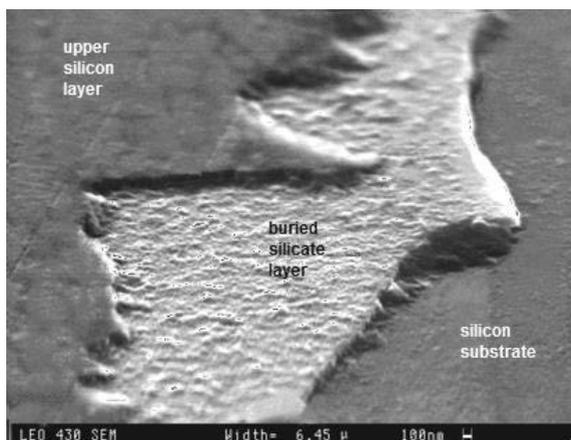


Рис.1. Поперечное сечение КНИ структуры с боросиликатным изолятором  
Fig. 1. SEM cross-sectional view of SOI structure with buried borosilicate layer.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования ионов свинца в качестве стеклообразующего агента при синтезе КНИ структур. Выбор обусловлен тем, что этот металл и его соединения обладают высокой устойчивостью к длительному (а не только быстротечному) воздействию рентгеновского и радиоактивного излучений. Кроме того, свинцово-силикатные слои обладают рядом оптических свойств, интересных для микрофотоники: низким поглощением в видимой области спектра, высокой нелинейной отражательной способностью, проявляют фотохромный эффект [4].

В качестве основного оборудования использовали имплантеры «Везувий» и K2MeV фирмы HVEE, а также диффузионные печи проточного типа. Профили пространственного распределения свинца и кислорода в образцах определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии на установке Cameca IMS-4F с использованием первичных пучков ионов  $O_2^+$  и  $Ar_2^+$ , соответственно.

В работе использовали кремниевые пластины марки КЭФ-4,5(100). Имплантацию ионов кислорода проводили при температуре  $550^{\circ}C$  с энергией 130 кэВ в достехиометрической дозе  $6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Имплантацию ионов  $Pb^+$  проводили при

комнатной температуре с энергией 1150 кэВ до набора дозы  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Максимумы профилей распределения кислорода и свинца пространственно совпадали на глубине 360 нм (рисунок 2а). После имплантации проводили отжиг пластин в среде аргона с кислородом при температурах  $1025 \div 1150^\circ\text{C}$ . Параллельно отжигали контрольные структуры с имплантированным в той же дозе кислородом, но без свинца.

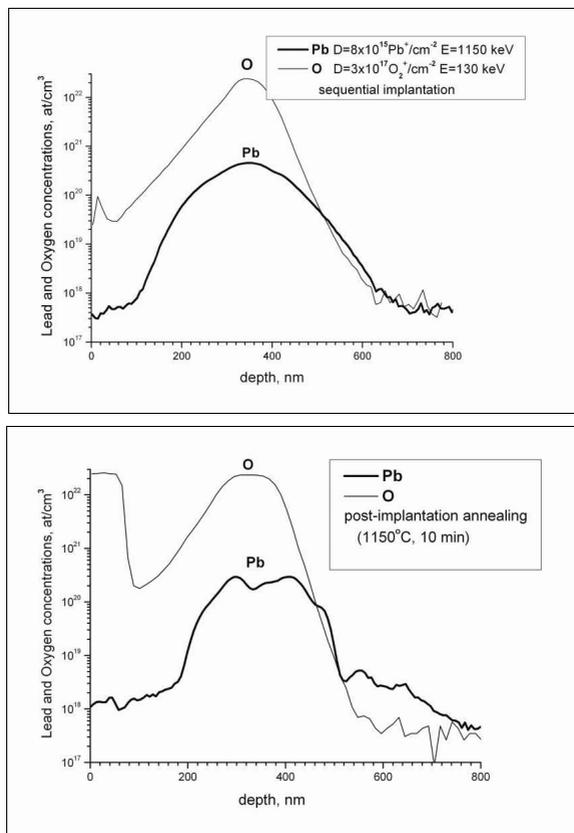


Рис. 2. ВИМС профили распределения кислорода и свинца в экспериментальных структурах: а) после имплантации, до отжига; б) после 10 минут отжига при  $1150^\circ\text{C}$ .  
 Fig. 2. SIMS profiles of oxygen and lead distribution in experimental SOI structures, а) – after implantation, before annealing; б) - after annealing at  $1150^\circ\text{C}$  during 10 min.

В ходе экспериментов было обнаружено следующее. В контрольных образцах даже за 4 часа отжига при температуре 1150°C сплошной однородный слой диоксида кремния не образовывался. Дополнительно имплантированные в контрольные образцы ионы свинца при тех же режимах отжига активно инициировали процесс образования скрытого изолирующего слоя (рисунок 2б). Из диаграммы следует, что уже после 10 минут отжига на пике кислорода наблюдалось образование характерного плато. Пик свинца сужался, что отражало формирование достаточно резких границ между кремнием и силикатным слоем.

Особенность формирования КНИ структур состояла в том, что после отжига профиль распределения свинца имел сложную форму. В области плато можно было различить три локальных максимума. То есть скрытый силикатный слой формировался в виде полосчатой (*stripes type*) структуры. Это является признаком спинодального распада [5] твердого раствора Pb в матрице SiO<sub>x</sub>. Его нестабильность обусловлена большой разницей в размерах ионных радиусов компонентов. Подтверждением этого положения служит тот факт, что образование периодической структуры происходило по всей толщине силикатного слоя без инкубационного периода, уже на первых минутах отжига.

В полученных КНИ образцах с использованием четырех зондового метода было измерено удельное электрическое сопротивление отсеченного слоя кремния. Его величина составила 1 Ом·см. Приборный слой сохранил n-тип проводимости, поскольку свинец является электрически нейтральной примесью в кремнии. Удельное сопротивление силикатного слоя измерялось в поперечном направлении, с учетом растекания тока оно составило  $5 \cdot 10^{10}$  Ом·см. По мере увеличения времени отжига, пик распределения свинца продолжал сужаться, а межслоевые границы становились более резкими. В образцах, отожженных в течение 4 часов при температуре 1150°C, удельное электрическое сопротивление свинцово-силикатного слоя достигало величины  $3 \cdot 10^{14}$  Ом·см. Вольтамперные характеристики КНИ структур показали хорошую линейность изменения тока в диапазоне напряжений от 0 до 10 В.

1. Micro and Nano Technologies. *Book 2<sup>nd</sup> Edition* (2015) 206-237.
2. Y. Hoshino, G. Yachida, K. Inoue, T. Toyohara, and J. Nakata, AIP Advances, 6 (2016) 065313 doi.org/10.1063/1.4954200.
3. S.A. Krivelevich, E.Yu. Buchin, Yu.I. Denisenko, R.V. Selyukov, Proc. SPIE. 6260 (2006) 071-078. doi.org/10.1117/12.677013.
4. N. Mythili, K.T. Arulmozhi, S. Sheik Fareed, Optik, 127, 22 (2016) 10817-10824 doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.096.
5. И. И. Новиков. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М., Наука, 2000.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОЕВ GaAs, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ  
ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ  
STUDING THE PROPERTIES OF GaAs, BOMBARDED BY IONS OF IRON AND  
MANGANESE WITH FOLLOWED PULSED LASER ANNEALING**

Ю.А. Данилов<sup>1</sup>, И.Н. Антонов<sup>1</sup>, В.А. Быков<sup>1</sup>, О.В. Вихрова<sup>1</sup>, Ю.А. Дудин<sup>1</sup>,  
Р.Н. Крюков<sup>1</sup>, А.В. Кудрин<sup>1</sup>, А.В. Нежданов<sup>1</sup>, Е.А. Питиримова<sup>1</sup>,  
М.Н. Дроздов<sup>2</sup>, А.Е. Парафин<sup>2</sup>, Ю.А. Агафонов<sup>3</sup>, В.И. Зиненко<sup>3</sup>  
Yu.A. Danilov<sup>1</sup>, I.N. Antonov<sup>1</sup>, V.A. Bykov<sup>1</sup>, O.V. Vikhrova<sup>1</sup>, Yu.A. Dudin<sup>1</sup>, R.N. Kriukov<sup>1</sup>,  
A.V. Kudrin<sup>1</sup>, A.V. Nezhdanov<sup>1</sup>, E.A. Pitirimova<sup>1</sup>, M.N. Drozdov<sup>2</sup>, A.E. Parafin<sup>2</sup>,  
Yu.A. Agafonov<sup>3</sup>, V.I. Zinenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина,  
23/3, 603022 Нижний Новгород, Россия, danilov@nifti.unn.ru*

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

<sup>3</sup> *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
ул. академика Осипьяна, 6, 142432 Черноголовка Московской области, Россия*

A procedure for calculating implantation profiles of arbitrary shape for the case of high ion sputtering coefficients is proposed. It has been shown experimentally that the implantation of Mn and Fe ions into GaAs followed by annealing with a KrF excimer laser pulse makes it possible to form semiconductor layers with ferromagnetic properties up to 100 K.

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП), обладающие наряду с полупроводниковыми еще и ферромагнитными свойствами, являются одними из основных материалов спиновой электроники. Их получение требует введения в полупроводник примесей переходных элементов до концентраций не менее нескольких ат.% [1]. Это создает проблемы легирования, поскольку равновесная предельная растворимость переходных элементов в наиболее распространенных полупроводниках (Si, GaAs), как правило, не превышает  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Для получения РМП в лабораторных условиях обычно используют низкотемпературную молекулярно-лучевую эпитаксию (НТ-МЛЭ) [2], но высокая стоимость оборудования и низкая производительность не позволяют использовать этот метод для сколь-нибудь масштабного производства.

Выходом может быть применение ионной имплантации с последующим импульсным лазерным отжигом (ИЛО) [3]. Отметим, что имеющиеся к настоящему времени публикации относительно РМП на основе GaAs содержат результаты исследований ИЛО только слоев, полученных имплантацией ионов Mn. Представляет интерес также изучение свойств GaAs, облученного ионами Fe.

В настоящей работе сравниваются свойства слоев GaAs, полученных имплантацией ионов Mn и Fe и отожженных одиночными импульсами эксимерного лазера. В качестве исходных образцов использованы пластины полуизолирующего GaAs(001). Имплантация выполнялась на ускорителе «Радуга» с использованием металлических источников ионов; особенностью установки является присутствие в ионном потоке трех зарядовых фракций с преобладанием двухзарядных ионов. Ускоряющее напряжение = 80 кВ. Расчеты профилей имплантации выполнены с помощью программы SRIM-2013. Исходные профили для энергий ионов 80, 160 и 240 кэВ суммировались с коэффициентами, соответствующими доле каждого типа ионов. Другим важным фактором являются высокие коэффициенты распыления  $S$  (для ионов Mn и Fe при энергии 160 кэВ расчетные значения  $S$  составляют 7.5 и 7.8 ат./ион, соответственно). Расчет по обычным формулам [4] для учета распыления при профиле

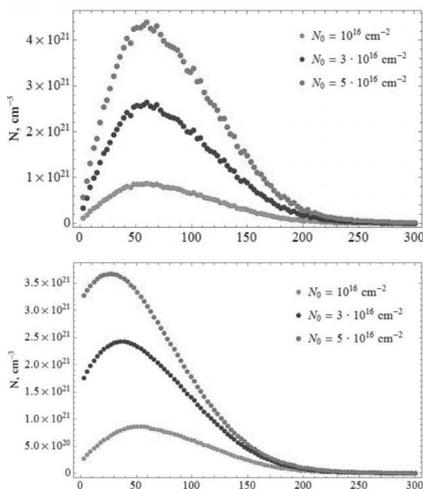


Рис.1. Расчетные профили распределения атомов Fe без учета (вверху) и с учетом (внизу) распыления для имплантации с ускоряющим напряжением 80 кВ для трех доз.

гауссовой формы здесь не может применяться из-за сложной формы мультиэнергетического распределения. Предложена процедура пошагового суммирования, когда исходный SRIM-профиль делится на элементарные слои  $d_i$ . После набора дозы  $D_i$ , достаточной для травливания слоя  $d_i$ , этот слой убирается из 1-го профиля, к нему добавляется SRIM-профиль со второй  $D_i$ . Из суммарного профиля снова вычитается второй слой  $d_i$  и т.д. до полного набора заданной дозы. На рис.1 показаны расчетные профили ионов Fe. Видно, что при дозах 3 и  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (это типичные дозы

имплантации для формирования РМП) профиль при учете распыления существенно трансформируется: уменьшается концентрация Fe в максимуме и сам максимум сдвигается к поверхности. Аналогичные профили получены и для ионов Mn.

Исследования оптического отражения в диапазоне энергий кванта 2 – 6 эВ для слоев, облученных с дозой от 1 до  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> как ионами Fe, так и Mn, показали, что вид спектров существенно отличался от спектра неимплантированного GaAs. Характерные для монокристаллического GaAs пики при  $E_1 = 2.90$  эВ и  $E_1 + \Delta = 3.12$  эВ (дублет, соответствующий межзонным переходам), а также пик  $E_2$  при 5.11 эВ в облученном ионами GaAs отсутствуют, что соответствует его аморфизации. Постимплантационный отжиг выполнялся с использованием KrF эксимерного лазера (длина волны 248 нм, длительность импульса 30 нс). Энергия в импульсе составляла 400 мДж/см<sup>2</sup>. Отжиг приводит к значительному восстановлению спектра отражения, появляется пик  $E_2$ , хотя дублет пиков  $E_1$  и  $E_1 + \Delta$  не разрешается и коэффициент отражения в целом ниже значений для моно-GaAs. При этом явно видна тенденция уменьшения коэффициента отражения с ростом дозы имплантации. Вероятно, введение более 1 ат.% примеси приводит к разупорядочению GaAs, связанному как с образованием твердого раствора примеси в матрице в результате ИЛО, так и с нахождением части примеси вне узлов кристаллической решетки.

Отожженные слои обнаруживали p-тип проводимости. Измерения эффекта Холла при 300 К показали уменьшение слоевого сопротивления с ростом дозы ионов от 1 до  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и монотонное увеличение слоевой концентрации вплоть до  $2.9 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (имплантация Mn) и  $5.2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (имплантация Fe). Подвижность дырок составляла от 4 до 17 см<sup>2</sup>/В·с. Температурная зависимость сопротивления имеет полупроводниковый характер (рис.2). Отметим появление на зависимости для Mn пика около 100 К. Обычно его появление связывают с положением точки Кюри для фазового перехода «ферромагнетик-парамагнетик». Отсутствие явно выраженного пика сопротивления для имплантации Fe, скорее всего, свидетельствует о разных механизмах обменного взаимодействия в этих РМП.

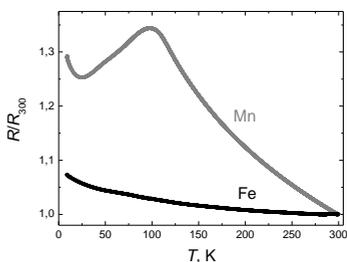


Рис.2. Температурные зависимости сопротивления слоев GaAs, полученных при имплантации ионов с дозой  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и отожженных с энергией 400 мДж/см<sup>2</sup>.

Магнитопольевые зависимости эффекта Холла (рис. 3, слева) имеют аномальный вид с петлей гистерезиса при низких температурах для обоих типов ионов.

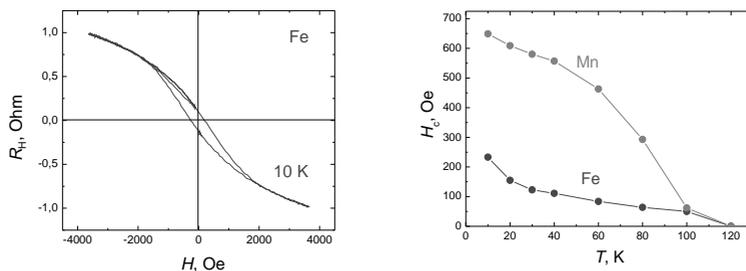


Рис.3. Слева – магнитопольевая зависимость эффекта Холла при 10 К для слоя GaAs, полученного имплантацией ионов Fe; справа – температурная зависимость коэрцитивного поля для слоев GaAs:Fe и GaAs:Mn. Доза облучения =  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>; энергия отжигающего импульса = 400 мДж/см<sup>2</sup>.

Петли гистерезиса для случая имплантации Fe - узкие; что может свидетельствовать о расположении вектора намагниченности вблизи плоскости структуры. Для обоих типов легирующих ионов коэрцитивное поле снижается до нуля при 120 К (рис.3, справа), хотя ход температурных зависимостей сильно различается. Отметим, что нелинейный эффект Холла для GaAs:Fe сохраняется вплоть до комнатной температуры измерений. Магнетосопротивление (МС) для слоев GaAs:Fe и GaAs:Mn – отрицательное. Для GaAs:Mn магнетосопротивление носит анизотропный характер до 80 К, а величина отрицательного МС достигает 0.8 % в поле 3600 Э. Для слоев GaAs:Fe отрицательное МС сохраняется вплоть до 300 К, хотя его модуль невелик (до 0.07 % в поле 3600 Э).

Таким образом, магнитопольевые зависимости эффекта Холла и магнетосопротивления показывают, что для обоих типов ионов (Fe и Mn) после их имплантации в GaAs с достаточно высокой дозой и отжига импульсом эксимерного лазера сформирован ферромагнитный полупроводник.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00545).

[1] T.Dietl, H.Ohno, Rev. Mod. Phys. 86 (2014) 187.

[2] A.Shen, F.Matsukura, G.P.Guo, Y.Sugawara, H.Ohno, M.Tani, H.Abe, H.C.Liu, J. Crys. Growth 201 (1999) 679.

[3] S.Zhou, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 263001.

[4] X.Риссел, И.Руге, Ионная имплантация, Москва: Наука, 1983.

**ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ОТ ГЛУБИНЫ  
ИОННО-ЛЕГИРОВАННОГО СЛОЯ ДЛЯ Si ИМПЛАНТИРОВАННОГО  
ИОНАМИ Ba<sup>+</sup>**

**DEPENDENCE OF THE PARAMETERS OF ENERGY BANDS ON THE DEPTH OF  
THE ION-DOPED LAYER FOR Si IMPANTED WITH IONS Ba<sup>+</sup>**

С.Б. Донаев<sup>1</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>1</sup>, А.К. Ташатов<sup>2</sup>, Г.М. Ширинов<sup>1</sup>, Н.М. Мустафаева<sup>2</sup>  
S.B. Donaev<sup>1</sup>, B.E. Umirzakov<sup>1</sup>, A.K. Tashatov<sup>2</sup>, G.M. Shirinov<sup>1</sup>, N.M. Mustafaeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет им.И.Каримова

<sup>2</sup>Каршинский государственный университет

The physicochemical properties of near-surface layers of Si implanted with low-energy ( $E_0 \leq 5$  keV) Ba<sup>+</sup> ions have been studied using ultraviolet photoelectron spectroscopy and secondary emission spectroscopy. It has been established that for  $E_0 = 0.5$  keV the dependence of the concentration of Ba<sup>+</sup> atoms on the depth  $d$  character. Up to  $d \approx 25-30 \text{ \AA}$ , the  $C_{Ba}$  practically does not change and amounts to  $\sim 50-55$  at.%. Starting from  $d \approx 25-30 \text{ \AA}$ , with an increase in the depth,  $C_{Ba}$  decreases and at  $d \approx 80 \text{ \AA}$  does not exceed 1-2 at.%. Therefore, in this region, the parameters of the bands and the density of states in valence electrons change.

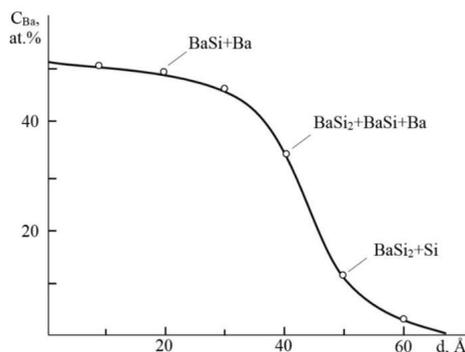
В последнее годы резко возрос интерес к получению и изучению свойств BaSi<sub>2</sub> являющегося перспективным материалом для фотоэлектрических материалов [1-4].

В настоящее время хорошо изучены состав, структура и свойства нанопленок силицидов металлов. Однако их изменения на различных глубинах переходного слоя силицид-кремний практически не исследованы. Поэтому настоящая работа посвящена изучению зонной структуры на поверхности и фиксированных глубинах приповерхностных слоев Si, имплантированного ионами Ba<sup>+</sup> с энергией  $E_0 = 0,5$  кэВ при дозе насыщения.

В качестве объекта исследования выбран монокристаллический кремний Si(111) p-типа. Для достижения цели использованы методы оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и спектроскопия упруго отраженных электронов (СУОЭ), что позволяли определить элементный и химический состав, величины квантового выхода, и параметры энергетических зон.

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны в работе [5]. Конструкция прибора позволяла в условиях высокого вакуума ( $P \approx 5 \cdot 10^{-7}$  Па) исследовать состояние и свойства приповерхностных слоев твердых тел методами вторичной и фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с различными способами обработки (ионная и электронная бомбардировка, прогрев, лазерный отжиг). УФЭС были сняты при энергии фотонов  $h\nu = 10,8$  эВ, а ОЭС – при  $E_p = 3000$  эВ. Наличие в приборе наряду с кремнием поликристаллического палладия позволило определить положение уровня Ферми в чистом и ионно-легированном слое кремнии. Последний определяли по величине зазора между высокоэнергетическими краями ФЭС, измеренными для чистого палладия и кремния, легированного ионами  $Ba^+$  с разными дозами и энергиями.

Концентрационные профили распределения основных и примесных атомов в ионно-легированном кремнии определяли на стандартной установке LAS-2200. Поверхностные слои травил ионами  $Ar^+$  с энергией 3000 эВ под углом  $15^\circ$  к поверхности образца. Скорость травления  $\sim 4 \text{ \AA}/\text{мин}$ .



**Рис. 1. Профили распределения (а) атомов Ba по глубине для Si, легированного ионами  $Ba^+$  с  $E_0=0,5$  кэВ при  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$**

На рис.1 профиль распределения атомов Ba по глубине для p-тип Si(111), имплантированного ионами  $Ba^+$  с  $E_0=0,5$  кэВ при  $D = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Видно, что поверхностная концентрация Ba составляет  $\sim 45-50$  ат.%. Кривая  $C_{Ba}(d)$  имеет ступенчатую форму: до глубины  $25-30 \text{ \AA}$   $C_{Ba}$  практически не меняется, в интервале  $d \approx 30-50 \text{ \AA}$  резко уменьшается, затем монотонно уменьшается до 0 при  $d \approx 80 \text{ \AA}$ . Результаты ОЭС показали, что в приповерхностном слое толщиной  $d \approx 25-30 \text{ \AA}$  в основном образуется силицид типа BaSi с некоторым избытком атомов Ba ( $\sim 10-15$  ат.%). В переходном слое

( $d \approx 30\text{-}80 \text{ \AA}$ ) формируется нестехиометрический силицид бария типа  $\text{Ba}_x\text{Si}_y$  с избытком атомов Ba (в интервале  $d \approx 30\text{-}40 \text{ \AA}$ ) и Si (при  $d \geq 40 \text{ \AA}$ ). Предполагаемый тип химической связи Si+Ba для некоторых глубин указаны на рис. 1.

Значение фотоэлектронной работы выхода  $\Phi$ , которая соответствует положению  $E_v$  определяли из соотношения  $E_v = h\nu - \Delta E$ , где  $\Delta E$  - ширина кривой энергетического распределения. Положения  $E_F$ , т.е. термоэлектронная работа выхода образцов вычислена по формуле  $\varphi = eE_{крп} - \varphi_{кол}$  ( $E_{крп}$  - контактная разность потенциалов между мишенью и коллектором; работа выхода коллектора  $\varphi_{кол} = 4,3 \text{ эВ}$ ). Величину ширины запрещенной зоны  $E_g$  оценивали по спектрам упруго отраженных электронов [5, 6]. Положения  $E_c$  находили из соотношения  $E_c = E_v - E_g$ . В случае чистого кремния  $E_g = 1,1 \text{ эВ}$ , а  $E_c = 3,7 \text{ эВ}$ .

Установлено, что ионная имплантация  $\text{Ba}^+$  в Si приводит к изменению параметров энергетических зон и плотности состояния электронов валентной зоны, к увеличению квантового выхода фотоэлектронов кремния. Наблюдаемые изменения обусловлены как образованием химических связей между атомами Ba и Si, так и возникновением новых электронных состояний в запрещенной зоне из-за наличия несвязанных атомов бария. Физико-химические свойства кремния, легированного ионами  $\text{Ba}^+$  с  $E_0 = 0,5 \text{ кэВ}$  высокой дозой, до глубины  $25 \div 30 \text{ \AA}$  заметно не изменяются, т.е. в приповерхностной области образуется почти однородный слой. Между этим слоем и нелегированной областью имеется переходной слой, толщина которого составляет  $\sim 40\text{-}50 \text{ \AA}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Migas D.B., Shaposhnikov V.L., and Borisenko V.E., Phys. Stat. Sol. (B) 7, 2611 (2007).
- [2]. Masakazu Baba, Katsuaki Toh, Kaoru Toko, Noriyuki Saito, Noriko Yoshizawa, Karolin Jiptner, Takashi Sekiguchi, Kosuke O. Hara, Noritaka Usami, Takashi Suemasu, Journal of Crystal Growth, No. 348, 75 (2012)
- [3]. Katsuaki Toh, Kosuke O. Hara, Noritaka Usami, Noriyuki Saito, Noriko Yoshizawa, Kaoru Toko, Takashi Suemasu, Journal of Crystal Growth, No.345, 16 (2012).
- [4]. Нормуратов М.Т., Умирзаков Б.Е. Энергетические спектры поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий. Ташкент: Фан, 1989. 156 с.
- [5]. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A. Obtaining of epitaxial films of metal silicides by ion implantation and molecular beam epitaxy // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, Volume 101, Issue 1-3, Pages 124-127, DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00677-3.

**ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ БАРИЯ И КИСЛОРОДА НА  
ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА Mo, Pd И Pd-Ba  
EFFECT OF IMPLANTATION OF BARIUM IONS AND OXYGEN ON THE  
EMISSION PROPERTIES OF Mo, Pd and Pd-Ba**

С.Б.Донаев<sup>1</sup>, Э.Раббимов<sup>2</sup>, Б.Е.Умирзаков<sup>1</sup>, Б.Д.Донаев<sup>3</sup>, Г.М.Ширинов<sup>1</sup>  
S. B. Donaev<sup>1</sup>, E. Rabbimov<sup>2</sup>, B. E. Umirzakov<sup>1</sup>, B. D. Donaev<sup>3</sup>, G. M. Shirinov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Джизакский политехнический институт, Джизак, Узбекистан

<sup>3</sup>Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узбекистан

The effect of ion doping on the secondary emission characteristics of Mo, Pd and Pd-Ba alloy has been investigated. It was found that as a result of doping with low-energy barium ions, an intermetallic compound of the Pd-Ba type is formed in the Pd surface layer. The formation of a chemical compound of the substrate with a dopant contributes to a significant (3 times) increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. It was found that the Pd and Pd-Ba samples after doping with a large dose of Ba<sup>+</sup> ions have almost the same secondary emission parameters. Doping of Pd-Ba first with barium ions, then with oxygen ions with an energy of  $E_0 \leq 1$  keV leads to a significant increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient.

Ранее нами всесторонне изучены электронные и оптические свойства нанопленочных систем, созданных ионной имплантацией на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок [1-4]. В данной работе впервые исследован состав, толщина слоя, электронная структура и эмиссионные свойства Pd-Ba, имплантировались сначала ионами Ba<sup>+</sup> с  $E_0 \approx 1$  кэВ и затем – ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> с  $E_0 = 1$  кэВ при дозах насыщения.

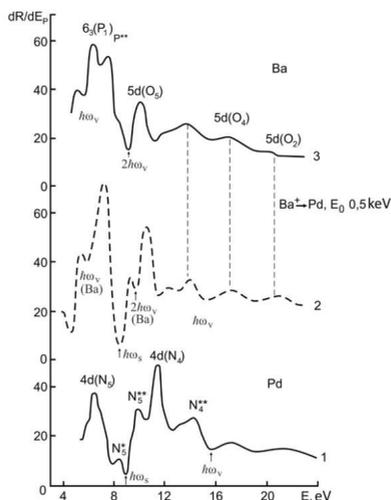
Эксперимент проводили в трехкамерной высоковакуумной установке с давлением остаточного газа  $p \leq 10^{-6}$  Па. Измерения вторично-эмиссионных характеристик выполнены в четырехсечном квазисферическом анализаторе, расположенном в первой камере установки. Во второй камере проводились термическая обработка и легирование мишеней ионами Ba<sup>+</sup>. Энергия  $E_0$  ионов Ba<sup>+</sup> варьировалась в диапазоне 0,5-5 кэВ, а доза  $D$  - в диапазоне примерно  $10^{14}$ - $10^{17}$  ион·см<sup>-2</sup>. Легирование образцов ионами кислорода осуществлялось в третьей камере\*. Ионы кислорода образовывались при столкновении атомов кислорода с быстрыми электронами. Бомбардировка ионами кислорода с

энергиями  $E_0=0,5-5$  кэВ проводилась перпендикулярно к поверхности образца. Плотность тока ионов  $O_2^+$  при  $D \approx 10^{13}$  ион·см<sup>-2</sup> составляла  $(1-3) \cdot 10^6$  А·см<sup>-2</sup>. Энергетические зависимости коэффициентов ВЭЭ, электронные оже-спектры (ЭОС), спектры характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) и спектры упруго-отраженных медленных электронов спектры (УОМЭ) записывались с погрешностью не более 1%. Работу выхода определяли по методу задержки первичного пучка электронов на мишень. Перед ионной имплантацией поликристаллические образцы Мо и Pd очищались длительным прогревом до температуры 2200 и 1200 К соответственно, а сплав Pd-Va активировался прогревом при  $T = 1100-1300$  К в течение 5-6 ч.

Основные вторично-эмиссионные характеристики образцов Мо и Pd, легированных ионами щелочных и щелочно-земельных элементов, приведены в работах [5]. Показано, что после легирования  $\sigma$  увеличивается во всей исследованной области значений  $E_p$  (от 1 до 1500 эВ),  $e\phi$  уменьшается,  $\sigma$  значение первой критической энергии  $E_{p1}$  смещается в сторону меньших энергий. При этом увеличение  $\sigma$  в случае Pd оказалось значительно большим, чем в случае Мо. Было отмечено большее изменение параметров ВЭЭ, чем при легировании Мо.

Для сравнения там же приведены зависимости  $R(E_p)$  для Мо, покрытого толстой ( $\theta \approx 10$  монослоев) пленкой бария. Энергия первичных электронов  $E_p$  отсчитана относительно уровня Ферми мишени. Тонкая структура спектра молибдена, легированного ионами бария, состоит из суперпозиции особенностей зависимости  $R(E_p)$  для чистого Мо.

На рис.1 приведены зависимости  $-dR/dE_p$  от  $E_p$  для чистого Pd и Pd, легированного ионами  $Va^+$  с  $E_0 = 0,5$  кэВ, а также для пленки Va толщиной 10 монослоев, нанесенной путем напыления на поверхность Pd. Видно, что положение максимумов и минимумов на кривой  $-dR/dE_p(E_p)$  для ионно-легированного образца отличаются от таковых для Pd и Va. Эти отличия наиболее заметны в той области энергии первичных электронов, где межзонные переходы в основном осуществляются с участием валентных электронов ( $E_{pF} \leq 10 - 12$  эВ). По-видимому, образование соединения PdVa сопровождается увеличением эффективной концентрации валентных электронов, так что происходит некоторый (1 - 1,5 эВ) рост энергии плазменных колебаний Pd.



**Рис.1. Спектры упруго отраженных медленных электронов: 1 – чистый Pd, 2 – Pd, имплантированный ионами Ba с  $E_0 = 0,5$  кэВ,  $D=6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, 3 – Pd, покрытый барием  $\theta = 10$  монослой.**

Методом спектроскопии УОМЭ получены достоверные сведения об энергиях межзонных переходов и плазменных колебаниях Mo, Pd, Ba и нанопленки PdBa. Показано, что образование химической связи между атомами Ba и Pd приводит заметному увеличению концентрации валентных электронов в ионно-легированном слое, следовательно, эмиссионная эффективность в этих слоях увеличивается до 2 раза, относительно чистого Pd. В случае имплантации ионов Ba<sup>+</sup> в Mo не наблюдается образования химической связи между атомами Ba и Mo. Поэтому эмиссионная эффективность ионно-легированном слое увеличивается незначительно (~1,3 раза) и увеличение  $\sigma_m$  объясняется в основном уменьшением  $\epsilon_f$ .

В процессе последовательной имплантации ионов Ba<sup>+</sup> и O<sub>2</sub><sup>+</sup> с  $E_0 \approx 0,5 - 1$  кэВ на поверхности Pd (а также сплав Pd-Ba) формируется тонкий слой ( $\theta = 5-6$  монослоев) оксидов BaO и Pd-Ba-O, следовательно, значение  $\sigma_m$  увеличивается до 7-7,5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУР

- [1]. Вторичная электронная эмиссия и ионно-электронная эмиссия ионно-легированных образцов Mo, Pt, Pd-Ba / М.Т. Нормуратов, Г.И.Сергеев, Х.Д.Джуракулов, Б.Е.Умирзаков // Электронная техника. Сер.1, Электроника СВЧ.-1985.-Вып.1.-С.49.

- [2]. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A. Obtaining of epitaxial films of metal silicides by ion implantation and molecular beam epitaxy // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Volume 101, Issue 1-3, Pages 124-127, DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00677-3
- [3]. Umirzakov, B.E., Pugacheva, T.S., Tashatov, A.T., Tashmukhamedova, D.A. Electronic structure and optical properties of CaF<sub>2</sub> films under low energy Ba<sup>+</sup> ion-implantation combined with annealing // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 166, Pages 572-576, DOI: 10.1016/S0168-583X(99)01151-9
- [4]. Umirzakov, B.E., Donaev, S.B. On the creation of ordered nuclei by ion bombardment for obtaining nanoscale Si structures on the surface of CaF<sub>2</sub> films // *Journal of Surface Investigation*, Volume 11, Issue 4, Pages 746-748, DOI: 10.1134/S1027451017040139
- [5]. Umirzakov, B.E., Donaev, S.B., Mustafaeva, N.M. Electronic and Optical Properties of GaAlAs/GaAs Thin Films // *Technical Physics*, Volume 64, Issue 10, Pages 1506-1508, DOI: 10.1134/S1063784219100220

## INCOHERENT-LIGHT PULSE ANNEALING OF NANOPOROUS GERMANIUM LAYERS FORMED BY ION IMPLANTATION

B.F. Farrakhov<sup>1</sup>, A.L. Stepanov<sup>2</sup>, Ya.V. Fattakhov<sup>1</sup>, D.A. Konovalov<sup>2</sup>, V. I. Nuzhdin<sup>2</sup>,  
V.F. Valeev<sup>2</sup>

*Laboratory of medical physics*<sup>1</sup>, *Group of Nanooptics and Nanoplasmonics*<sup>2</sup>, *Zavoisky  
Physical-Technical Institute FCR Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Sibirsky tract 10/7,  
Kazan, Russia, [bulat\\_f@mail.ru](mailto:bulat_f@mail.ru)*

The study addresses the monocrystalline c-Ge substrates implanted by Ag<sup>+</sup> ions with the energy of 30 keV, irradiation dose of  $7.5 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> and annealed by incoherent-light pulse. By scanning electron microscopy and optical spectroscopy measurements it was shown that after ion implantation an amorphous porous Ag:PGe layer of a spongy structure with nanowires on the c-Ge substrate were formed. The spongy pulse light annealed structure of the Ag:PGe layer was not destroyed, however the diameters of nanowires increased by about 1.5 times.

Monocrystalline c-Ge (100) n-type plates 150 μm thick were selected as substrates. Implantation was carried out by Ag<sup>+</sup> ions with E= 30 keV, D=  $7.5 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> at current density J= 8 mA/cm<sup>2</sup> using an ILU-3 ion accelerator at room temperature of the irradiated substrate and normal angle of incidence of the ion beam on the irradiated c-Ge surface. The implanted Ag:PGe samples were annealed in air by ILP by special “Impuls-6” equipment with halogen lamps located in a sealed reaction chamber as heating elements (Fig. 1). Annealing of implanted Ge was realized with 1 light pulse, duration 5 s. The power density of the light pulse was 30 W/cm<sup>2</sup>. The surface sample temperature was measured to be near 600 °C.

The surface morphology of the Ag:PGe samples was studied using Merlin (Carl Zeiss) scanning electron microscope (SEM). Elemental chemical analysis was performed using X-Max energy dispersive (EDX) spectrometer (Oxford Instruments) in the same microscope. Optical reflection spectra were measured by AvaSpec-2048 spectrometer (Avantes) at the normal angle of incidence of the probe and reflected light beam to the surface of the samples through a paired waveguide in the spectral range from 220 to 1100 nm at room temperature.

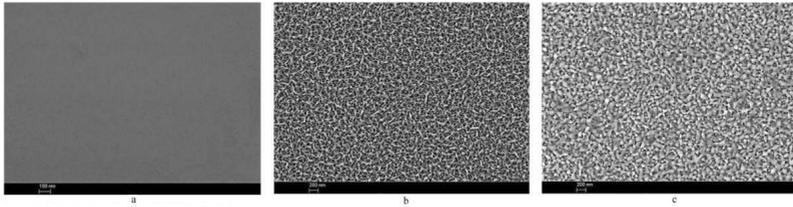


Fig. 1. SEM-images of surfaces (a) c-Ge, (b) c-Ge implanted by  $\text{Ag}^+$  ions at  $E= 30$  keV,  $J= 8$   $\text{mkA}/\text{cm}^2$ ,  $D= 7.5 \times 10^{16}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$  and (c) and same implanted sample treated by ILP annealing.

Fig. 1 shows SEM images of the surfaces for the virgin c-Ge, Ag:PGe layer formed by implantation with  $\text{Ag}^+$  ions and the same sample after ILP annealing. The surface of the c-Ge substrate was flat and smooth (Fig. 1a). Ion implantation leads to the formation of an amorphous Ag:PGe layer of a spongy structure consisting of nanowires with the diameter of  $\sim 29$  nm (Fig. 1b), as it was described in detail earlier.

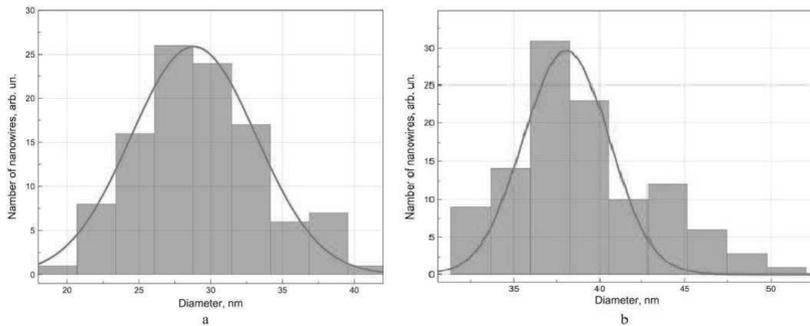


Fig. 2. Histograms of the nanowire diameters for the c-Ge implanted by  $\text{Ag}^+$  ions at  $E = 30$  keV,  $J = 8$   $\text{mkA}/\text{cm}^2$ ,  $D = 7.5 \times 10^{16}$   $\text{ion}/\text{cm}^2$  and the same implanted sample treated by ILP annealing (b).

ILP annealing of Ag:PGe sample does not dramatically modify the spongy layer with nanowires (Fig. 1b), only their average diameter size increased by about 1.5 times relative to the implanted surface. Such quantitative dimensional difference could be clearly recognized from the histograms of the nanowire diameter distribution (Fig. 2a and b). To explain the changes of nanowire diameter after annealing, it may be assumed that when the implanted layer with a sponge structure is heated during the interaction with light pulses the individual

narrowest nanowires partially melted. After that melted materials sinter together with unmelted nanowires and caused the appearance of nanowires of a larger diameter. Apparently, this process is similar to Ostwald ripening observed usually in a colloidal solution, implanted and lithography prepared materials with nanoparticles, in which after increasing solution temperature smallest particles melt and their constituent material is gettered to enlarge bigger particles. Thus, in the present case of the implanted Ag:PGe layer heating by ILP, such process could occur because the melting temperature for Ge nanoobjects essentially decreases in dependence of their size from the value of melting point corresponding to the bulk material 938°C, which leads to the predominant melting of thinnest nanowires. It should be mentioned that Ostwald ripening mechanism was also used to explain the growth and reconstruction of nonvoids in the electrochemically fabricated meso-porous Ge layers during equilibrium thermal annealing.

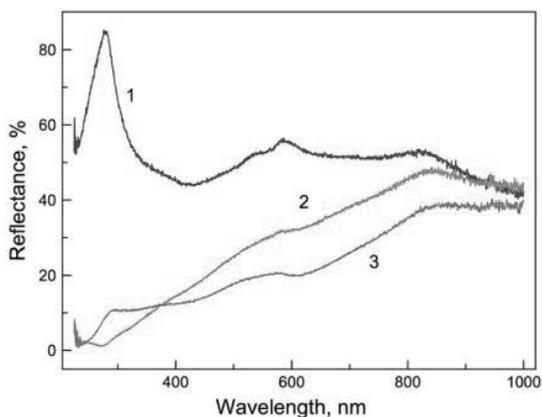


Fig. 3. Optical reflection spectra from various samples: (1) c-Ge, (2) c-Ge implanted by  $\text{Ag}^+$  ions at  $E= 30 \text{ keV}$ ,  $J= 8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $D= 7.5 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  and (3) and same implanted sample treated by ILP annealing.

The optical reflection spectra was measured in the visible range for the qualitative estimation of changes in crystallinity of Ag:PGe sample surface after ILP annealing. Spectra of the virgin c-Ge, Ag:PGe layer formed by implantation with  $\text{Ag}^+$  ions and the same sample after ILP annealing are presented in Fig. 3. The reflection spectra of Ge implanted with  $\text{Ag}^+$  ions in a wide range of  $D$  were described in detail earlier in the work. These data allow

concluding that the reflection spectrum of the crystalline surface of the virgin c-Ge substrate (curve 1, Fig. 3) changes after the ion implantation to the reflection characteristic of the implanted amorphous a-Ge layer (curve 2, Fig. 3). For this case, a sharp decrease in the intensity of the reflection bands responsible for the interband transitions and spin orbit interaction in Ge with the maxima at 276 nm and a double peak at 564 nm respectively. Amorphization of the near surface layer of Ge and a decrease in the intensity of the corresponding fundamental optical reflection bands after irradiation with O<sup>+</sup> and Ni<sup>+</sup> ions measured from flat and smooth implanted surfaces were also observed earlier in the works. Additionally, such intensity decrease in the ultraviolet spectral region is also caused by the formation of a dark PGe layer on the surface of the c-Ge substrate called in a literature as “black Ge”. An intense Rayleigh light scattering takes place from sponge porous structures, which reduces optical reflectance too. As follows from Fig. 3 (curve 3), after ILP annealing the intensity of the band increases at 276 nm in the reflection spectra, that indicates a partial recovery of the Ge crystal lattice in nanowires from the amorphous state. A similar partial recrystallization of the Ge was detected after heating with He-Ne laser amorphous nanowire PGe layers fabricated by electrochemical etching in aqueous solutions and by ion implantation in a vacuum.

Thus, the present research discusses the experimental study of c-Ge substrates implanted by Ag<sup>+</sup> ions at E= 30 keV, J= 8 mA/cm<sup>2</sup>, D= 7.5×10<sup>16</sup> ion/cm<sup>2</sup> and annealed by ILPs. Fast ILP annealing, which gives the achievement against to equilibrium thermal annealing, indicates the practical effectiveness of this technique for the industrial use. It was shown that as a result of ion implantation an amorphous porous Ag:PGe layer of a spongy structure with nanowires is formed on the c-Ge surface. ILP annealing of the implanted samples leads to partial melting and recrystallization of the surface Ag:PGe layer. While the spongy structure of the annealed layer is retained, the diameters of Ge nanowires increase by about 1.5 times.

**О РОЛИ БАРЬЕРА ЭРЛИХА-ШВЕБЕЛЯ В ИМПЛАНТАЦИОННОМ  
ЛЕГИРОВАНИИ УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ**  
**ABOUT ROLE OF EHRLICH - SCHWOEBEL BARRIER IN IMPLANTATION  
DOPPING BY MEANS ACCELERATING IONS**

Ю.В. Горюнов  
Yu.V. Goryunov

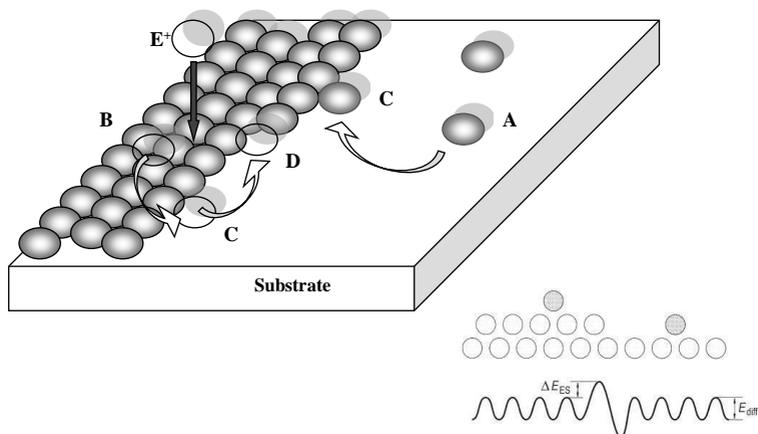
*Отдел физики перспективных материалов, ФИЦ «КазНЦ РАН,  
Сибирский тракт 10/7, Казань, 420029, Россия, goryunov@kfti.knc.ru;*

The Erlich – Schwöbel barrier is considered as the main reason that prevents the restoration of the crystal structure of the surface layers of single crystals destroyed by implantation alloying. The use of surfactants facilitating the overcoming of the Ehrlich – Schwöbel barrier by the “hot” atoms of the surface layer of a single crystal arising during implantation will allow apply the channeling mode and reduce the ions energy by almost an order with the same final result.

Хорошо известно, что весьма удобным и эффективным методом прецизионного легирования мог бы быть метод имплантации легирующих ионов в монокристаллы в режиме каналирования. В этом режиме имплантация идет на порядок большие глубины с соответствующим уменьшением исходной энергии имплантируемых ионов и поврежденной кристаллической структуры легируемого кристалла. Однако, уже на ранних этапах имплантации происходит разрушение кристаллической структуры поверхностного слоя вследствие чего процесс имплантации выходит из режима каналирования и моментально происходит еще большее разрушение кристаллической структуры поверхностного слоя монокристалла вплоть до его аморфизации [1-3]. Данное явление также препятствует осуществлению столкновительных ядерных реакций с использованием эффекта каналирования в фазах внедрения. В настоящем докладе анализируются глубокие причины разрушения регулярной структуры поверхностного слоя даже при имплантации в режиме каналирования и на основе этого анализа предлагается способ восстановления регулярной структуры поверхности монокристалла в процессе имплантации в него легирующих ионов.

Рассматривается простая модель кристалла (рис.1 ) и его атомно-гладкой поверхности представляющие собой упаковку сфер, связанных, например, взаимодействием имеющим типичный вид потенциала Ленарда -Джонса  $E_{bond} = a \cdot D^{-12} - b \cdot D^{-6}$ , где  $D$  – расстояние между центрами взаимодействующих сфер (атомов, молекул),  $a$  и  $b$  – параметры взаимодействия. Заметим, что в равновесии атомы

располагаются на равновесном расстоянии  $D_0$  и тепловые колебания атомов происходят в пределах порядка  $0.1 \cdot D_0$ , тогда как атом способен вернуться к своему прежнему положению, удалившись и на расстояние  $2 \cdot D_0$ . Т.е. в случае рассмотрения поверхностного слоя «разогретых» атомов, как двумерный газ, этот газ имеет некоторую степень свободы и в направлении перпендикулярном поверхности кристалла. В зависимости от температуры кристалла и внешних воздействий на него в виде излучения и бомбардировки атомами и ионами различных энергий может происходить осаждение этих атомов и ионов на поверхности кристалла либо приводить к удалению материала монокристалла с его поверхности. Известны эффекты селективного травления определенных кристаллографических плоскостей, обусловленные различием энергий связи атомов для плоскостей с различными индексами Миллера.



**Рисунок 1.** Модель поверхностного слоя монокристалла, бомбардируемого имплантируемыми ионами  $E^+$ . Буквами А-Д обозначены различные положения поверхностных атомов монокристалла выбитых со своих мест в результате интенсивного энергетического воздействия со стороны имплантируемого иона. А – одиночный атом на полной кристаллической плоскости, В – одиночный на террасе, С- одиночный атом, преодолевший барьер Эрлиха-Швёбеля и «спустившийся» к основанию террасы, D – атом, мигрировавший по краю террасы к углу ряда, С – одиночный атом, мигрировавший к краю террасы. На вставке показан потенциальный рельеф для позиций атомов на террасе и на полной кристаллической плоскости, где  $\Delta E_{ES}$  – высота барьера Эрлиха-Швёбеля,  $\Delta E_{diff}$  – энергия активации поверхностной прыжковой диффузии.

В рассматриваемой модели также полагаем, что на этот кристалл в направлении, соответствующему режиму осевого каналирования налетают, например, ионы тяжелого водорода или железа с энергией в несколько десятков кило-электронвольт.

Относительно небольшая доля ( $\sim 1/4$ ) налетающих ионов испытывает почти лобовые столкновения, отражающие их в верхнюю полусферу и при этом передающие большую часть энергии налетающего иона небольшой группе атомов, большая часть которой вследствие своей энергичности покидает поверхность кристалла. Остальная ( $\sim 3/4$ ) входит в режим каналирования, при котором энергия имплантируемого иона «мягко» распределяется по большой группе атомов вдоль трека, сами же имплантируемые ионы в при достаточном количестве вакансий, очевидно, переходят на их место. При этом поверхностные атомы кристалла получают большие импульсы, направленные вдоль поверхности кристалла. В результате этих процессов происходит сильное возбуждение и локальный нагрев двумерного газа атомов на поверхности монокристалла. Охлаждение этого газа происходит как за счет его расширения за пределы поверхностного слоя, так и за счет передачи тепловой энергии внутрь монокристалла. Возникает ситуация, аналогичная вакуумному осаждению атомов на монокристаллическую подложку из того же материала с очень сильным пересыщением – гомоэпитаксия в режиме, далеком от оптимального. В этом случае происходит эффективная передача энергии поверхностным атомам и возбуждение интенсивной миграции поверхностных атомов по поверхности. Происходящие при этом процессы очень близки к процессам миграции атомов при вакуумном осаждении слоев, т.е. реализуются процессы осаждения известные, как режимы эпитаксиального роста. При эпитаксиальном росте кристалла (будем иметь в виду рост кристалла при вакуумном напылении или молекулярно лучевой эпитаксии) различают три основных режима эпитаксиального роста: Вольмера- Вебера (Volmer-Weber), Странского –Крастанова (Stranski – Krastanov), Франка –Ван дер Мерве (Frank-van-der-Merve) В модели формирования эпитаксиального слоя через фазу двумерного поверхностного газа различия между названными режимами возникают вследствие соотношения энергии перемещения атомов в этом двумерном газе, глубин потенциальных ям, возникающих в результате различных конфигураций взаимного расположения атомов, и барьеров, возникающих на границах растущих кристаллических террас моно-атомных слоев. В случае реализации послойного роста, энергия движения атомов в двумерном газе превышает высоту этого барьера (барьер Эрлиха-Швёбеля) [4-6] и поверх растущей моно-атомной террасы не может начаться рост следующей террасы до тех пор, пока не будет завершен рост предыдущей. Попадающие на поверхность этой ступени атомы легко преодолевая этот барьер оказываются в более глубокой потенциальной яме за краем террасы или же в еще более глубокой на изгибе края. Однако, достижение таких

идеальных условий не всегда возможно и происходит преждевременное образование зародышей, нарушающих кристаллографическую когерентность поверхностных образований относительно кристаллической структуры подложки. В этих случаях задача облегчается применением поверхностных добавок атомов другого сорта, снижающих величину этого барьера. Примером такого применения является применение следовых количеств атомов сурьмы при выращивании полупроводниковых монокристаллических слоев германия [7], нитрида галлия [8] или других сурфактантов при выращивании сложных металлических наноструктур [9]. При этом атомы сурфактанта не входят в растущий слой и не становятся легирующей примесью.

Таким образом, рассматривая барьер Эрлиха –Швёбеля, как главную причину, препятствующую восстановлению разрушаемой при имплантационном легировании кристаллической структуры поверхностных слоев монокристаллов, полагаем, что принятие мер, облегчающих преодоление барьера Эрлиха –Швёбеля возникающими при имплантации «горячими» атомами поверхностного слоя монокристалла, позволит производить имплантацию в режиме каналирования и снизить энергию имплантируемых ионов почти на порядок при том же конечном результате. Такими мерами могут стать: подбор температурных режимов имплантации, контроль за составом остаточной атмосферы вакуумной камеры, в которой производится имплантация, подбор и нанесение следовых количеств сурфактанта на поверхность монокристалла, в который производится имплантация ионов.

1. А. А. Шемухин, Ю. В. Балакшин, П. Н. Черных, В. С. Черныш, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 4 (2013) 1
2. M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Zh. Zhang, T. Michely, G.Comsa, Phys. Rev. Lett 76 (1996) 2366
3. Ю.Ю.Эрвье, Известия высших учебных заведений. Физика. 63(6) (2020) 3
4. G. Ehrlich, F.G.Hudda, J. Chem. Phys., 44 (1966) 1039
5. R.L. Schwoebel, E.J. Chipsey, J. Appl. Phys., 37 (1966) 3682-3686.
6. S. Schinzer, S. K'ohler, G. Reents, arXiv:cond-mat/9905134 v1 11 May 1999
7. Th. Schmidt, R. Kröger, T. Clausen, J. Falta, A. Janzen, M. Kammler, P. Kury, P. Zahl, M. Horn-von Hoegen, Appl.Phys.Lett., 86 (2005) 111910
8. L. Zhang, H. F. Tang, and T. F. Kuecha), Appl.Phys.Lett, 79 (2001) 3059
9. W. Zou, H. N. G. Wadley, X. W. Zhou, R. A. Johnson, D. Brownell, Phys.Rev.B, 64 (2001)174418

## ДИОДНЫЙ ЭФФЕКТ $p$ - $n$ СТРУКТУРЫ, СОЗДАВАЕМОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ $n$ -GaAs НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ $Ar^+$

DIODE EFFECT OF THE  $p$ - $n$  STRUCTURE FORMED ON THE  $n$ -GaAs SURFACE BY LOW-ENERGY  $Ar^+$  IONS

В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, И.А. Толкачёв, К.К. Прудченко, Е.А. Макаревская,  
Д.А. Новиков, В.М. Микушкин

V.S. Kalinovskii, E.V. Kontrosh, I.A. Tolkachev, K.K. Prudchenko, E.A. Makarevskaya,  
D.A. Novikov, V.M. Mikoushkin

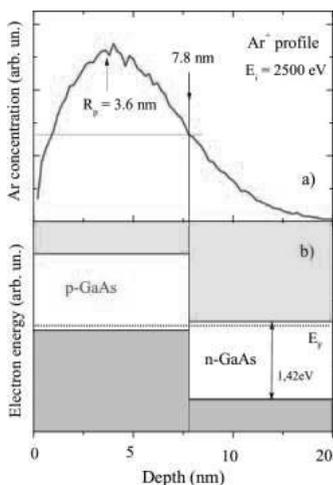
<sup>1)</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,  
[Elenamakarevskaia@gmail.com](mailto:Elenamakarevskaia@gmail.com)

**Abstract.** Electrical properties of the  $n$ -GaAs surface irradiated by  $Ar^+$  ions with energy  $E_i = 2500$  eV have been studied by measuring Volt-Ampere characteristics. Ohmic contacts were deposited to the face and back sides of the sample at room temperature to avoid modification of the irradiated surface due to diffusion of metal atoms. The diode effect manifesting itself in 2-3 orders of magnitude Forward-to-Reverse current ratio was observed contrary to the reference unirradiated sample. This fact evidences  $Ar^+$  ion induced creation of the nanostructure with  $p$ - $n$  junction on the GaAs surface.

Низкоэнергетические ионы  $Ar^+$  широко используются для приготовления атомно-чистой поверхности материалов, необходимой для их диагностики поверхностно-чувствительными методами в условиях сверхвысокого вакуума [1]. Самым распространённым среди этих методов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для химического анализа [1]. Обычно предполагается, что ионная бомбардировка не изменяет свойства приповерхностного слоя по сравнению с объёмными и поэтому получаемая информация относится ко всему материалу. Это предположение основано на том, что ионное облучение не изменяет ближний порядок и, следовательно, химическое состояние атома. Однако в недавнем исследовании фотоэлектронных спектров валентной зоны атомно-чистой поверхности полупроводника  $n$ -GaAs было обнаружено, что облучённый слой нанометровой толщины изменяет тип проводимости и становится  $p$ -слоем [2]. Изменение типа проводимости происходит в результате чисто механического действия ионов, связанного с преимущественным распылением атомов мышьяка, обогащением облученного слоя галлием и образованием положительно заряженных Ga-антисайт центров [2]. Поскольку исходный материал является полупроводником  $n$ -типа, был сделан вывод об образовании под действием ионов аргона  $p$ - $n$  структуры и возможном формировании  $p$ - $n$  перехода. В настоящей

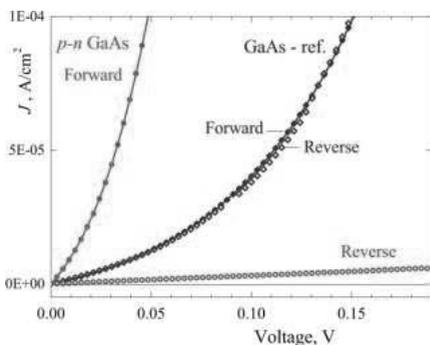
работе были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) сформированной структуры и обнаружен диодный эффект. Таким образом, было показано, что полупроводник *n*-GaAs с атомно-чистой поверхностью, приготовленной травлением низкоэнергетическими ионами  $\text{Ag}^+$ , является *p-n* наноструктурой с *p-n* переходом, демонстрирующим диодный эффект.

В качестве объекта исследования была использована пластина GaAs (100) *n*-типа ( $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Образец облучался ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E_i = 2500 \text{ эВ}$  в сверхвысоком вакууме ( $\sim 5 \times 10^{-10} \text{ Торр}$ ) электронного спектрометра Leybold-AG. Плотность дозы облучения (флюенс)  $Q \sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  была достаточной для удаления слоя естественного оксида и формирования ионно-модифицированного слоя. Отсутствие кислорода на поверхности образца контролировалось по спектрам ОКVV оже-электронов. Темновые ВАХ измерялись в атмосферных условиях при комнатной температуре. Для этого на лицевую и обратную стороны образца были нанесены омические контакты. Для уменьшения толщины остаточного оксидного слоя поверхности подвергались химическому травлению и промывке перед нанесением контактов. Металлические контакты общей толщиной  $0.2 \text{ мкм}$  наносились напылением Ni, Au и Ag в высоком вакууме ( $\sim 5 \times 10^{-7} \text{ Торр}$ ). При этом температура образца не превышала  $100^\circ\text{C}$ . Это исключало диффузию атомов металла в сверхтонкий *p*-слой и его металлизацию. После нанесения контактов пластина была разделена на несколько образцов. Экспериментальные зависимости сравнивались с рассчитанными в программе «Silvaco» [3].



**Рис. 1.** (а) TRIM профиль распределения аргона, имплантированного в GaAs с энергией  $E_i = 2500 \text{ эВ}$ . (б) Зонная диаграмма *p-n* структуры, образованной на поверхности *n*-GaAs имплантацией ионов  $\text{Ag}^+$ .

Толщина слоя оценивалась по профилю распределения имплантированного в GaAs аргона, рассчитанного с помощью программы TRIM [4] и приведённого на Рис. 1а. За толщину *p*-слоя взята ширина распределения на половине его высоты  $d \sim 2R_p = 7.8 \text{ нм}$ , где  $R_p$  – легко доступная табулированная проекционная глубина.



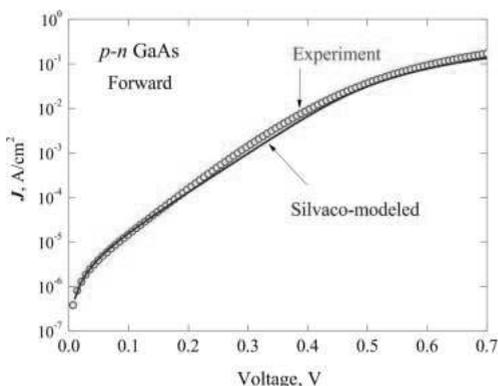
**Рис. 2.** Темновые ВАХ одного из опытных облучённых образцов ( $p-n$  GaAs) и контрольного необлучённого образца (GaAs-ref.) в прямом (Forward) и обратном (Reverse) направлениях.

Как показали измерения профиля  $p-n$  структуры методом фотоэлектронной спектроскопии с варьированием глубины зондирования [5], данная оценка оказалась весьма точной для слоя, облучённого

ионами  $\text{Ag}^+$  несколько меньшей энергии ( $E_i = 1500$  эВ). Идеализированная зонная диаграмма такой структуры с резким переходом в области  $d \sim 2R_p$  приведена на Рис. 1b. Пунктирной прямой обозначено положение уровня Ферми. В приповерхностной области высокой концентрации имплантированных ионов к уровню Ферми примыкает вершина валентной зоны, а в глубоком слабо модифицированном слое - дно зоны проводимости.

Были исследованы ВАХ нескольких образцов, полученных из одной пластины, большинство из которых показали близкие характеристики в области относительно малых напряжений ( $< 0.2$  В). На Рис. 2 приведены темновые ВАХ одного из облучённых образцов ( $p-n$  GaAs) в прямом (Forward) и обратном (Reverse) направлениях. Видно, что разница токов в прямом и обратном направлениях достигает 2.5 порядков. То есть ВАХ  $p-n$  структуры обнаружили диодный эффект, в противоположность приведённому на этом же рисунке ВАХ необлучённого контрольного образца (GaAs-ref.), прямые и обратные токи которого совпадают. Таким образом, было установлено, что бомбардировка поверхности  $n$ -GaAs низкоэнергетическими ионами  $\text{Ag}^+$  приводит к формированию  $p-n$  структуры с  $p-n$  переходом.

На Рис. 3 в логарифмическом масштабе показана ВАХ образца из другой серии, демонстрирующая экспоненциальную зависимость в значительно более широкой области напряжений (до 0.7 В). Более широкая область диодного эффекта, по-видимому, связана с лучшей адгезией металлического слоя с лицевой поверхностью данного образца. Поскольку была использована нестандартная технология холодного нанесения металлических контактов, вопрос об их омическом характере требует дополнительного рассмотрения и доказательства того, что наблюдаемый диодный эффект не связан с формированием барьера Шоттки на лицевой стороне облучённого образца, то есть с



**Рис. 3.** Прямая темновая ВАХ одного из образцов (Experiment) в сравнении с ВАХ (Silvaco-model), рассчитанной по двухэкспоненциальной модели.

формированием диода Шоттки. Поэтому для приведённой на Рис.1  $p-n$  структуры с предполагаемыми омическими контактами с помощью программы «Silvaco» [3] были рассчитаны ВАХ. Расчёт проводился по двухэкспоненци-

альной модели, предполагающей преимущественное действие двух механизмов токопрохождения в области относительно низких напряжений, а именно: механизм рекомбинационного тока (Саа-Нойса-Шокли) [6] и диффузионный механизм (Shockley) [7]. Оба механизма связаны с дефектами и легирующими примесями. Показанная на Рис.3 модельная кривая ВАХ (Silvaco-modeled) практически идеально описывает экспериментальную, подтверждая образование полупроводникового  $p-n$  перехода с преимущественно омическими контактами.

Таким образом, в работе были исследованы электрофизические свойства поверхности  $n$ -GaAs, модифицированной чисто механическим действием химически нейтральных ионов аргона. Для измерения ВАХ была разработана методика холодного нанесения омического контакта на предельно тонкий ионно-модифицированный слой. Было показано, что бомбардировка поверхности  $n$ -GaAs низкоэнергетическими ионами  $Ag^+$  приводит к формированию  $p-n$  структуры с  $p-n$  переходом.

Работа поддержана Российским научным фондом (№17-19-01200-П).

- [1] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [2] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, EPL **122**, 27002 (2018).
- [3] Silvaco Atlas User's Manual Device Simulation Software, URL :[http://ridl.cfd.rit.edu/products/Manuals/Silvaco/atlas\\_users.pdf](http://ridl.cfd.rit.edu/products/Manuals/Silvaco/atlas_users.pdf)
- [4] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, Nucl. Instr. Meth. B **35**, 215 (1988).
- [5] V.M. Mikoushkin, E.A. Makarevskaya, A.P. Solonitsyna, M.M. Brzhezinskaya, Semiconductors **54**, 1702 (2020).
- [6] C.T. Sah, R.N. Noyce, W. Shockley, Proc. IRE, **45**, 1228 (1957).
- [7] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, John Wiley&Sons, New York, (1981).

**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ  
30 КЭВ НА ПЛАСТИНЫ СТЕКЛА К-208**

**ANALYSIS OF THE RESULTS OF THE INFLUENCE OF 30-KEV PROTONS  
ON THE K-208 GLASS PLATES**

Р.Х. Хасаншин<sup>1,2</sup>, Д.А. Применко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Акционерное общество “Композит”, 141070, Пионерская ул. д. 4, Королев Московская область, Россия*

<sup>2</sup>*Кафедра физики, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, Россия*

Changes in the surface structure of K-208 glass irradiation with 30 keV protons in vacuum ( $10^{-4}$  Pa) are studied using atomic-force microscopy. It is found that on the surface of glass irradiated with protons gas-filled bubbles, microcracks and percolation channels of sodium are formed.

Силикатные стекла часто используются в условиях повышенных радиационных нагрузок, обусловленных воздействием потоков заряженных частиц. Например, стекла, используемые на высокоорбитальных спутниках, подвергаются воздействию больших потоков ионизирующих излучений космического пространства [1-3] – частиц радиационных поясов Земли и магнитосферной плазмы. Такое воздействие сопровождается деградацией свойств стекла и рядом сложных часто взаимосвязанных процессов. Деградация свойств обусловлена генерацией в них радиационных центров окраски и изменениями стехиометрии, структуры поверхности и плотности облучаемого материала [4-9].

В качестве покровных стекол солнечных батарей спутников используются пластины стекла К-208, имеющего состав (мол. %): SiO<sub>2</sub> (69.49); B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.93); Na<sub>2</sub>O (010.33); K<sub>2</sub>O (6.25); CeO<sub>2</sub> (2.00). Основное предназначение пластин – защита элементов фотопреобразователей от протонов. Так, пластина К-208 толщиной 0.17 мм является защитным экраном для фотоэлементов от протонов с энергией до 5 МэВ. В период геомагнитных бурь такие стекла подвергаются интенсивной бомбардировке частицами горячей магнитосферной плазмы, состоящей в основном из электронов и протонов.

В нашей работе проводится анализ ранее и вновь полученных экспериментальных результатов по исследованию изменений морфологии облучаемой поверхности и

оптических свойств пластин стекла К-208 под действием протонов с энергией 30 кэВ, характерной для частиц горячей магнитосферной плазмы.

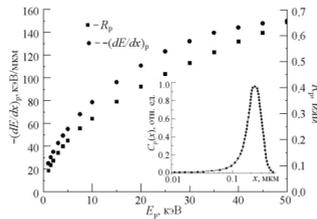
Пластины покровных стекол являются удобными модельными образцами для изучения влияния радиации на структуру поверхности стекла. Технология изготовления (их вытягивают через валки из расплава стекла К-208 и нарезают) позволяет брать для экспериментов образцы одинакового химического состава (из одной партии) с шероховатостью поверхности порядка 1 нм. В экспериментах использовались пластины с размерами  $40 \times 40 \times 0.17$  мм.

Облучение образцов, прикрепленных к полированной поверхности металлического термостатированного столика, проводилось в автоматизированном стенде УВ-  $\frac{1}{2}$  АО «Композит» при следующих условиях: давление в вакуумной камере  $10^{-4}$  Па; плотность потока частиц  $5.0 \times 10^{10}$  см $^{-2}$ с $^{-1}$ ; флюенс облучения ( $\Phi_p$ ) варьировался в диапазоне ( $5.0 \times 10^{14} - 2.5 \times 10^{16}$ ) см $^{-2}$ ; температура столика составляла  $20 \pm 1$  °С.

Поверхности образцов до и после облучения исследовались методами атомно-силовой микроскопии с использованием полуконтактной атомно-силовой моды, которая при высокой точности измерений не разрушает поверхность.

При облучении стекла протонами с энергиями в несколько десятков кэВ в тонкий приповерхностный слой инжектируются энергия и заряд. На рис. 1 представлены рассчитанные методом Монте-Карло зависимости ионизационных потерь  $-(dE/dx)_p$  и длин пробега  $R_p$  протонов в стекле К-208 от их энергии  $E_p$ , а также распределение по толщине образца концентрации  $C_p(x)$  термализованных протонов с  $E_p = 30$  кэВ.

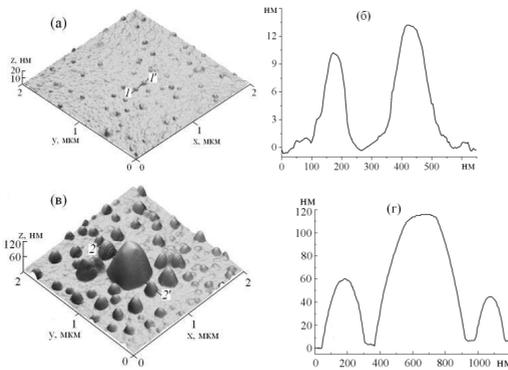
Аккумуляция заряда индуцирует электрические поля, влияющие как на процессы, протекающие в стекле, так и на энергетически-угловое распределение бомбардирующего образец частиц. В частности, поле накопленного в стекле заряда стимулирует перераспределение входящих в его состав ионов щелочных металлов, полевая миграция которых приводит к перестройке микроструктуры стекла.



**Рис. 1.** Зависимости ионизационных потерь  $-(dE/dx)_p$ , длина пробега  $R_p$  протонов от их энергии  $E_p$ , и профиль концентрации термализованных протонов  $C_p(x)$  в стекле (вставка).

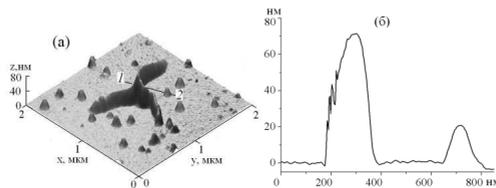
В работе рассмотрены основные процессы, вызывающие изменения морфологии поверхности стекла К-208, наблюдаемые при протонном облучении.

А) *Формирование газонаполненных пузырьков в приповерхностном слое стекла.* В результате рекомбинации части инжектированных в стекло протонов с электронами, появившимися в результате процесса ионизации, образуются атомы водорода. Их миграция и агломерация в окрестностях дефектов структуры стекла приводит к формированию пузырьков молекулярного водорода, размеры которых увеличиваются вместе с флюенсом облучения (рис. 2). Например, на образцы, АСМ-изображения которых представлены на рис. 2, воздействовали флюенсами  $7.0 \times 10^{15}$  и  $7.9 \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$  соответственно. В наших экспериментах микровыступы по форме напоминающие газонаполненные пузырьки начали появляться при  $8.0 \times 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$ . При этом их высота не превышала бнм.



**Рис. 2.** АСМ-изображения фрагментов облученного стекла: (а) и (в) 3D-кадры  $2 \times 2$  мкм; (б) и (г) – сечения кадров (а) и (в) вдоль линий 1–1' и 2–2' соответственно.

Б) *Формирование трещин.* Неравномерность распределения инжектированных в стекло

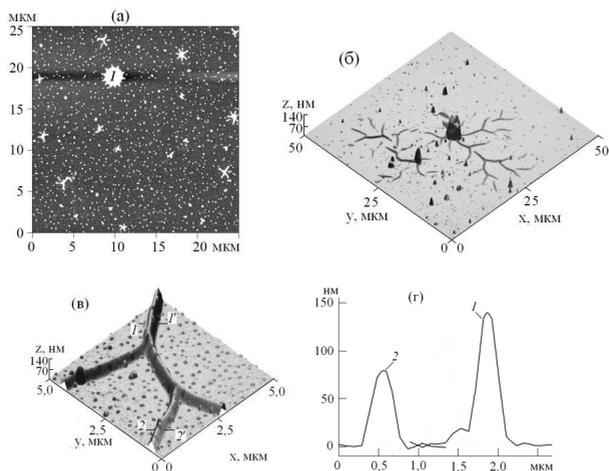


**Рис. 3.** АСМ-изображение фрагмента облученного стекла: (а) 3D-кадры  $2 \times 2$  мкм; б – сечение кадра (а) вдоль линии 1–1' ( $\Phi_p = 4.6 \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ ).

энергии и заряда, а так же уплотнение материала, связанное с перестройкой его структуры за счет перераспределения в нем ионов щелочных металлов, приводит к

появлению боковых растягивающих напряжений. При этом газонаполненные пузырьки создают в стекле дополнительное давление, нормально направленное к облучаемой поверхности, что в совокупности с указанными напряжениями может привести к образованию микротрещин (рис. 3а) и переносу материала к области их формирования

В) *Перколяционные каналы*. На рис. 4а показано, что помимо микротрещин при облучении происходит образование и выход на поверхность перколяционных каналов щелочных металлов (место выхода помечено «I»). При  $\Phi_p > 1.0 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> место выхода такого каналов на поверхность может стать центром разрастания трещин (рис. 4б).



**Рис. 4.** АСМ-изображения фрагментов облученного стекла: (а) 2D-кадры 20×20 мкм ( $\Phi_p = 4.6 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>); (б) и (в) – 3D-кадры 50×50 мкм и 5×5 мкм ( $\Phi_p = 1.2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>); (г) – сечения кадра (в) вдоль линий 1–1' и 2–2' соответственно.

- [1] S.R. Messenger, F.Wong, B.Hoang, C.D.Cress, R.J.Walters, C.A.Kleuver, G.Jones, IEEE Transaction on Nuclear Science, 61 (2014) 3348.
- [2] D.C.Ferguson, Wimberly S.C. / Proceed. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, (2013) AIAA 2013-0810.
- [3] Kazuhiro Toyoda, Teppei Okumura, Satoshi Hosoda, Mengu Cho, J. of Spac. and Roc., 42, (2005) 947.
- [4] Q.Wang, H.Geng, Ch.Sun, X.Li, H.Zhao, W.Liu, J.Xiao, Zh. Hu, J. Appl. Phys., 119 (2016) 023103.
- [5] K.Jurek, O.Gedeon, V.Hulinsky, Mikrochimica Acta Supplement, 15 (1998) 269.
- [6] O.Gedeon, V.Hulinsky, K.Jurek, Mikrochimica Acta, 132 (2000) 505.
- [6] R.H.Khasanshin, L.S.Novikov, Adv. in Space Research, 57 (2016) 2187.
- [7] В.С.Ковивчак, Т.В. Панова, Поверхность. Рентген., синхр. и нейтронные иссл. 8 (2017) 59.
- [8] Р.Х.Хасаншин, Л.С. Новиков Поверхность. Рентген., синхр. и нейтронные иссл. 11 (2018) 48.
- [9] Tadeaš Gavenda, Ondrej Gedeon, Karel Jurek, Nucl. Instr. and Meth. 322 (2014) 7.

**ФОРМИРОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
Si КОМБИНИРОВАННОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ  
FORMATION OF AUTOEMISSION ELEMENTS ON Si SURFACE BY COMBY  
ION-PLAMATIC TECHNOLOGY**

В.С. Климин

V.S. Klimin

*Кафедра нанотехнологий и микросистемной техники, Южный федеральный университет, Шевченко 2, Таганрог, Россия, e-mail arezvan@sfnedu.ru;*

The use of a combination of ion-plasma technologies will make it possible to control with a high degree of accuracy the process of forming shape of emission element and can improve production efficiency of autoemission emitter's form and nanostructure. After completion of formation stage, an attempt was made to check gas sensitivity and electrical parameters. As a result, it was determined that obtained ones have similar parameters in comparison with CNTs obtained by standard methods.

Центральной целью полупроводниковой оптики является разработка эффективных интерфейсов между источником излучения и чувствительными элементами для приложений, включая квантовую память, сенсоры, источники одиночных фотонов и нелинейности на уровне одиночных квантов и тому подобное [1-5]. Многие подходы были исследованы для позиционирования эмиттеров относительно модельного максимума нанофотонных устройств с необходимой субволновой точностью [6-12]. Однако эти подходы не позволили создать после изготовления структур требуемые по характеристикам излучатели электронов в виду радиационных эффектов, нарушения геометрии и химической целостности поверхности эмиссии [13-14]. Применение комбинации ионно-плазменных технологий позволит с высокой степенью точности контролировать процесс формирования формы эмиссионного элемента и может улучшить производительность изготовления эмиссионного излучателя и наноструктуры.

На поверхности подложек кремния проводилась локальная модификация областей  $5 \times 5$  мкм фокусированным пучком ионов Ga<sup>+</sup> при количестве проходов пучка  $N = 50$ , с дозой  $D = 12,5$  пКл/мкм<sup>2</sup>, токе ионного пучка  $I_{\text{ин}} = 10$  пА, ускоряющее напряжение варьировалось  $U_{\text{ус}} = 10-30$  кэВ.

На рисунке 1 представлено РЭМ-изображение (а) и АСМ-изображение (б) поверхности образцов с модифицированными областями при ускоряющем напряжении 10 кэВ и времени плазмохимической обработки 45 секунд.

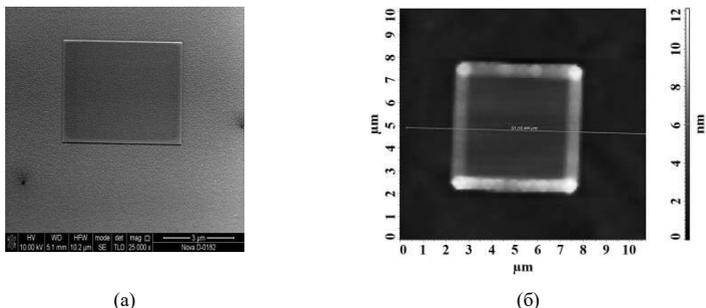


Рисунок 1. Структура поверхности кремния после локальной модификации методом ФИП при ускоряющем ионного пучка напряжении 10 кэВ и плазмохимической обработки во фторсодержащей плазме в течении 45 секунд: (а) РЭМ - изображение; (б) АСМ – изображение

Плазменная обработка образцов с модифицированными областями проводилась во фторсодержащей плазме при параметрах: поток фторсодержащего газа  $N_{SF_6} = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$ , поток  $N_{Ar} = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ , давление в реакторе составляло  $P = 2 \text{ Па}$ , мощность источника индуктивно-связанной плазмы составила  $W_{исп} = 250 \text{ Вт}$ , мощность источника емкостной плазмы составила  $W_{пит} = 25 \text{ Вт}$ , напряжение смещения  $U_{см} = 16 \text{ В}$ , время обработки  $t$  варьировалось от 15 до 180 секунд.

По результатам экспериментальных исследований получены зависимости высоты структур, сформированных на поверхности подложки Si от времени плазмохимического травления (рис. 2).

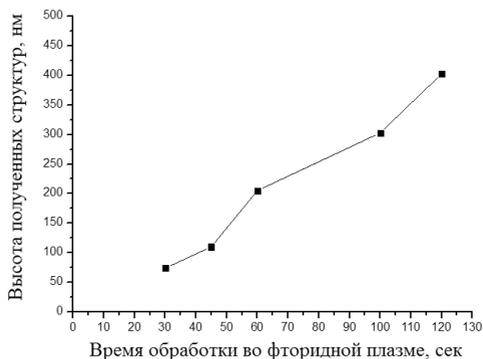


Рисунок 2. Зависимость высоты полученных структур от времени плазмохимической обработки.

Из полученной зависимости видна динамика высоты структур от времени обработки. Таким образом, скорость структур при данных параметрах  $V_{Si} - 3,23$  нм/сек.

На полученных элементах слой углерода был осажден при помощи плазменного разложения ацетилена в рабочей камере установки STE ICPd81. Рабочая камера находилась под давлением 100 мТорр, мощность источника индуктивно связанной плазмы 100 Вт, объем ацетилена и азота в рабочей камере регулировалось на отметках  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$  и  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ , образец подогревали до  $650^\circ\text{C}$ .

После завершения этапа формирования была предпринята попытка проверить газочувствительность и электрические параметры. В результате чего было определено, что полученные обладают схожими параметрами по сравнению с УНТ, полученными стандартными методами. Однако, данная технология зарекомендовала себя за счет низкой энергозатратности и низкого времени формирования при повышении количества выхода годных углеродных элементов за счет улучшения контроля за топологией и геометрией никелевых оснований.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 20-69-46076. Результаты получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра и Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

1. Rajesh Purohita et al 2014 Procedia Materials Science 6 716—728
2. Ren Z F et al 1999 Applied physics letters 75 1086—1088
3. Klimin V S, Solodovnik M S, Lisitsyn S A, Rezvan A A, Balakirev S V 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1124 041024
4. Klimin V S, Rezvan A A, Ageev O A 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1124 071020
5. Geim A K, Novoselov K S 2007 Nat. Mater. 6 183
6. Naeemi A, Meindl J D 2008 IEEE Transactions on Electron Devices 55 10
7. Ahmed W, Jackson M J 2015 Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Oxford: Elsevier) 551
8. Topol, A.W. et al. 2006 J. Res. & Dev. 50 4.5
9. Chen JY2009 IEEE international electron devices meeting p. 1–6
10. Robertson J 2007 Materials Today 10 1-2
11. Cassell AM et al 2004 Nanotechnology 15 9—15
12. Rossnagel SM, Wisniew R, Edelstein D, Kuan TS 2005 IEEE international electron devices meeting p. 89–91.
13. Klimin V S, Solodovnik M S, Smirnov V A, Eskov A V, Tominov R V, Ageev O A 2016 Proc. of SPIE 10224 102241Z-1
14. Ng H T, Chen B, Koehne J E, Cassell A M, Li J, Han J, Meyyappan M 2003 J. Phys. Chem. B 107 8484

**ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  $Al_2O_3$ , ОБЛУЧЕННОГО  
ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 1.2 – 3 МЭВ/АЕМ**

**TIME-RESOLVED PHOTOLUMINESCENCE OF  $Al_2O_3$   
IRRADIATED WITH 1.2 – 3 MeV/AMU**

М. Мамадова<sup>1,2</sup>, В.А.Скуратов<sup>2,3</sup>, А. Олейничак<sup>2,4</sup>, А.К. Даулетбекова<sup>1</sup>, Ш. Г. Гиниятова<sup>1</sup>  
M.Mamatova<sup>1,2</sup>, V.A. Skuratov<sup>2,3</sup>, A. Olejniczak<sup>2,4</sup>, A.K. Dauletbekova<sup>1</sup>, S. G. Giniyatova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Евразийский Национальный Университет им. Л.Н. Гумилева,  
ул. Сатпаева, 1, г. Нур-Султан, Казахстан*

<sup>2</sup>*Лаборатория Ядерных Реакций им. Г.Н. Флорова,*

*Объединенный Институт Ядерных Исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, г. Дубна, Россия*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Каширское ш., 31, г. Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Химический факультет, Университет Николая Коперника,  
ул. Гагарина, 7, г. Торунь, Польша*

Time Correlated Single Photon Counting technique has been used to study the luminescence decay in  $Al_2O_3$  irradiated with swift heavy ions. As was found, picosecond laser pulse excitation at 445 nm enhances broad overlapped emission bands ranging from 490 to 750 nm with lifetimes gradually increasing from 7 ns (500 nm) to  $\tau = 9$  ns (640 nm). The nature of this luminescence is associated with radiative recombination of  $F_2^{2+}$ -centers and  $F_2^{2+}$ -centers + Cr impurity.

Монокристаллический корунд,  $\alpha-Al_2O_3$ , является одним из наиболее радиационно-стойких диэлектриков и широко применяется как оптический материал и электрический изолятор для работы в радиационных полях. Значительный объем информации о радиационных повреждениях в этих кристаллах был получен с использованием экспериментальных методов оптической спектроскопии. Структурные нарушения в  $\alpha-Al_2O_3$  и соответствующие им спектры поглощения и люминесценции достаточно подробно исследованы после облучения нейтронами, электронами, легкими и тяжелыми ионами с энергиями в десятки и сотни кэВ [1-5]. Значительно менее изученным является воздействие тяжелых ионов высоких энергий ( $E > 1$  МэВ/аем), особенно в области высоких уровней ионизационных потерь энергии. В настоящей работе представлены результаты исследования кривых затухания люминесценции  $\alpha-Al_2O_3$ , облученного высокоэнергетическими ионами ксенона, возбуждаемой пикосекундным лазерным излучением.

Образцы оксида алюминия облучались ионами висмута (710 МэВ) и ксенона (160 МэВ) в диапазоне флюенсов  $10^{10} - 2 \times 10^{13}$  см<sup>-2</sup> при комнатной температуре на ускорителях ИЦ-100 и У-400 ЛЯР ОИЯИ [6, 7]. Измерения спектров и кривых затухания фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны возбуждения  $\lambda = 445$  нм и с

длительностью импульса лазерного излучения  $FWHM < 80$  пс проводились на конфокальном микроскопе Integra Spectra, NT-MDT. Для регистрации единичных фотонов использовалась система на основе детектора PMA-175 и TCSPC модуля TimeHarp 260 [8]. Применение метода конфокального микроскопа давало возможность регистрации в приповерхностном слое образца толщиной не более 2 микрон, что исключало влияние необлученной части кристаллов и области конца пробега, где доминируют радиационные повреждения, образованные по каналу упругих столкновений.

Кроме этого, спектры люминесценции регистрировались с использованием пикосекундного ( $FWHM = 800$  пс) лазерного диода (Picosecond Laser Diode PDL 800-D) [9] на длине волны возбуждения 255 нм в стандартной (не конфокальной геометрии). В качестве детектора единичных фотонов в этом случае использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10721-110.

Анализ кривых затухания люминесценции проводился с помощью программного пакета EasyTau 2 [10].

Спектр и кинетика люминесценции кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при возбуждении на длине волны 255 нм приведены на рис. 1а и 1б, соответственно. Как видно, в спектре доминирует полоса с максимумом 330 нм и временем жизни возбужденных состояний 1,7 нс, обусловленная излучением  $F^+$ -центров, что хорошо согласуется с известными литературными данными (см., например, [11]).

При возбуждении на длине волны 445 нм в спектрах ФЛ регистрируется только так называемые R-линии, связанные с неконтролируемой трехвалентной примесью атомов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , (вставка на рис. 2а). Облучение высокоэнергетическими ионами приводит к появлению широкой полосы в области 500 – 750 нм, образующейся, очевидно в результате перекрытия нескольких полос (рис. 2а). Интенсивность излучения в данной полосе растет с флюенсом ионов висмута, что свидетельствует о радиационном происхождении соответствующих центров люминесценции, в то время излучение R-линий снижается до не детектируемого уровня уже при флюенсе  $10^{12}$   $\text{см}^{-2}$ .

Установлено, что время высвечивания центров люминесценции в полосе 500 - 750 нм варьируется от 7 нс на длине волны 500 нм до 9 нс на 640 нм (рис. 2б). Для больших длин волн измерения не проводились ввиду низкой спектральной чувствительности детектора фотонов в этой области спектра.

Как известно, люминесценция в полосе с максимумом 520-540 нм, возбуждаемая в полосе с максимумом 440 нм, ассоциируется с распадом возбужденных состояний

$F_2^{2+}$  - центров окраски [1]. Поскольку в спектральном диапазоне 500 - 750 нм регистрируется также и излучение, связанное с трехвалентными примесями металлов, представляется целесообразным предположить, что люминесценция в этом спектральном диапазоне обусловлена  $F_2^{2+}$  - центрами и состояниями  $F_2^{2+}$  - центр + примесь.

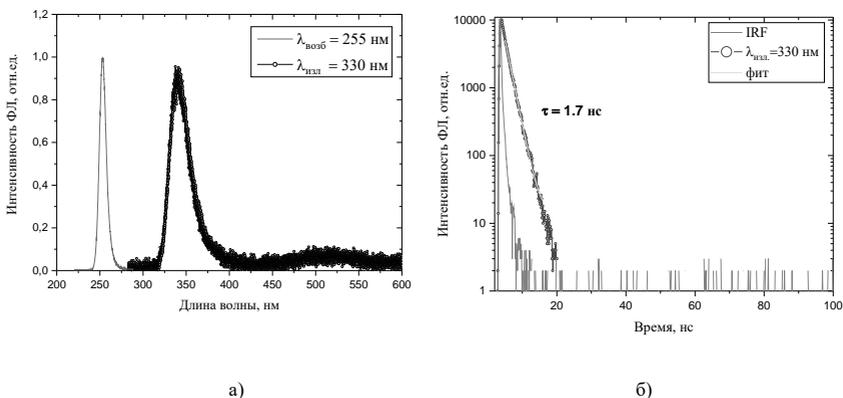


Рисунок 1. Спектр и кинетика люминесценции монокристаллов  $Al_2O_3$ , облученных ионами ксенона с энергией 160 МэВ. IRF – функция временного разрешения.

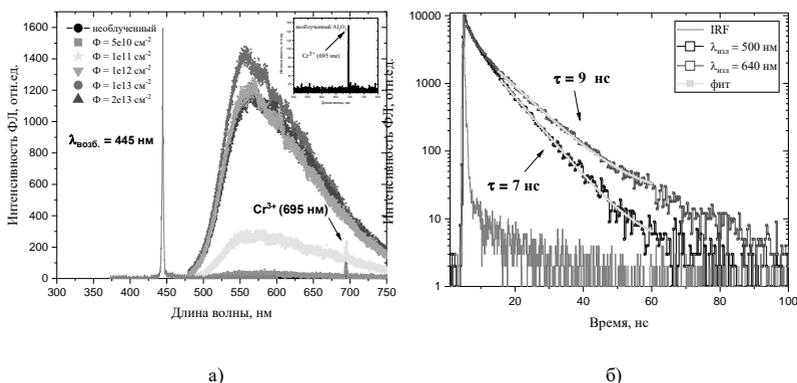


Рисунок 2. Зависимость спектров фотолюминесценции  $Al_2O_3$  от флюенса ионов висмута (710 МэВ) и кривая затухания ФЛ для флюенса  $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  на длинах волн 500 – 750 нм

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. B.D. Evans, G.J. Pogatshik and Y.Chen. Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nucl. Instr. and Meth. B 91, с. 258 – 262, 1994.
- [2]. В. И. Барышников, Т. А. Колесникова, Е. Ф. Мартынович. Природа примесных и собственных центров окраски монокристаллов лейкосапфира. Физика твердого тела, т.35, №3, 1993.
- [3]. В. И. Барышников, Т. А. Колесникова, И. Квапил. Возбуждение люминесценции примесных ионов широкозонных кристаллов мощными электронными пучками и оптическими вспышками. Физика твердого тела, т.36, №9, 1994.
- [4]. В. И. Барышников, Л. И. Щепина, Т. А. Колесникова, Е. Ф. Мартынович. Широкополосное малоинерционное свечение оксидных монокристаллов, возбуждаемое мощными пучками электронов. Физика твердого тела, т.32, №6, 1990.
- [5]. В. И. Барышников, Т. А. Колесникова. Возбуждение собственных дефектов в ионных кристаллах мощными оптическими и электронными пучками. Физика твердого тела, т.40, №6, 1998.
- [6]. Б. Н. Гикал, С.Н. Дмитриев, Г.Г. Гульбекян и др. Ускорительный комплекс ИЦ-100 для проведения научно-прикладных исследований. Письма в ЭЧАЯ, т.5, №1 (143), с. 59 – 85, 2008.
- [7]. Г. Н. Флеров, Ю. Ц. Оганесян, А. М. Анриянов, Б. Н. Гикал, Г. Г. Гульбекян, А. И. Иваненко, Б. А. Иваненко, Б. А. Кленин, С. И. Козлов, И. В. Колесов, В. Б. Кутнер, В. Н. Мельников, Р. Ц. Оганесян, В. А. Чутрев. Разработка ускорительного комплекса тяжелых ионов ОИЯИ У-400 – У-400М.
- [8]. <https://www.picoquant.com/products/category/tcspc-and-time-tagging-modules/timeharp-260-tcspc-and-mcs-board-with-pcie-interface>.
- [9]. <https://www.picoquant.com/products/category/picosecond-pulsed-driver/pdl-800-d-picosecond-pulsed-diode-laser-driver-with-cw-capability>.
- [10]. <https://www.picoquant.com/products/category/software/easytau-2>
- [11] R. Toshimo, H. Miyumaru, J. Asahara, T. Murasawa, and A. Takaharu. Ion Induced Luminescence of Alumina with Time-resolved Spectroscopy. J. Nucl. Sci. Tech. 39 (2002) N1, 15 – 18.

**Определение профиля концентрации кислорода в тонкоплёночных Si–O–Al-структурах методом ядерного обратного рассеяния (ЯОР)**  
**Determination of the Oxygen Concentration Profile in Thin Films of Si-O-Al by Elastic (non-Rutherford) Backscattering Spectrometry (EBS)**

Н.С. Мелесов<sup>1</sup>, Е.О. Паршин<sup>1</sup>  
N.S. Melesov<sup>1</sup>, E.O. Parshin<sup>1</sup>

*Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук, ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, Россия, e-mail: melesovns@mail.ru.*

The paper proposes and tests a method for determining the oxygen concentration in a sample on a substrate of heavy elements. To increase the backscattering signal, the resonance of scattering of  $\alpha$ -particles by  $^{16}\text{O}$  at an energy of 3038 keV was used. In samples with a thickness of more than 10 nm, it was proposed to reconstruct the oxygen concentration profile based on a series of spectra with different energies of  $\alpha$ -particles.

В работе исследовались образцы тонких плёнок Si-O-Al с переменным по глубине составом на кремниевой подложке. Подобные плёнки используются в качестве отрицательных электродов в прототипах литий-ионных аккумуляторов, разрабатываемых в ФТИАН [1]. Замена материала электродов с графита на кремний теоретически позволяет увеличить электроёмкость аккумулятора с 372 мА·ч/г до 4200 мА·ч/г. При использовании кристаллического кремния происходит быстрая деградация и разрушение электрода в ходе циклических внедрений Li в кристаллическую решётку Si. Для решения этой проблемы предполагается использовать композитные плёнки на основе аморфного кремния. Исследуемая в данной работе плёнка была получена магнетронным распылением мишеней Si и Al в атмосфере Ar с незначительным содержанием O<sub>2</sub>. В процессе напыления изменялись мощности магнетронов, распыляющих мишени, а также изменялась подача кислорода. Таким способом на подложке формировалась многослойная структура из чередующихся слоёв двух типов: первый – с низким содержанием алюминия и кислорода (близок к аморфному кремнию); второй – с повышенным содержанием алюминия и кислорода (армирующие слои). Фотография поперечного скола образца толщиной 3 мкм, полученная на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40, показана на рисунке 1. Светлые полосы соответствуют слоям с повышенным содержанием алюминия.

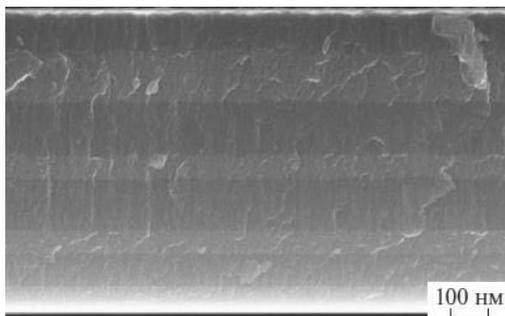


Рисунок 1. Фотография поперечного скола образца 3 мкм Si-O-Al [2].

Возникает проблема определения и контроля состава и плотности как электрода в целом, так и каждого его слоя по отдельности. На установке HVEE K2MV, расположенной в ЯФ ФТИАН, имеется возможность производить анализ тонких плёнок и поверхностей твёрдых тел пучками быстрых ионов, полученных на ускорителе с потенциалом до 2 МВ (например, энергия  $\alpha$ -частиц, которыми обычно исследуются образцы, может иметь значение до 4 МэВ). Ранее аналогичные многослойные образцы Si-O-Al нами исследовались классическим методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) [2]. Но обработка спектров, содержащих близкие по массам элементы (алюминий и кремний) и более того, имеющих массу меньшую, чем масса подложки (кислород на кремний) является сложной задачей, поэтому точность измерений была низкой.

В настоящей работе была предпринята попытка разработать метод более точного определения состава плёнок Si-O-Al, используя ионно-пучковый анализ. Для уверенной регистрации кислорода на фоне кремниевой подложки было принято решение отказаться от классического резерфордовского обратного рассеяния (РОР), сечение рассеяния которого аналитически определяется из кулоновского взаимодействия анализирующей и анализируемой частиц, а использовать резонансное рассеяние в потенциале ядерных сил взаимодействия – так называемое ядерное обратное рассеяние (ЯОР). Наибольшее относительное значение сечения рассеяния  $\alpha$ -частиц на  $^{16}\text{O}$  (при доступным нам энергиях  $\alpha$ -частиц) наблюдается на энергии 3,038 МэВ (рисунок 2).

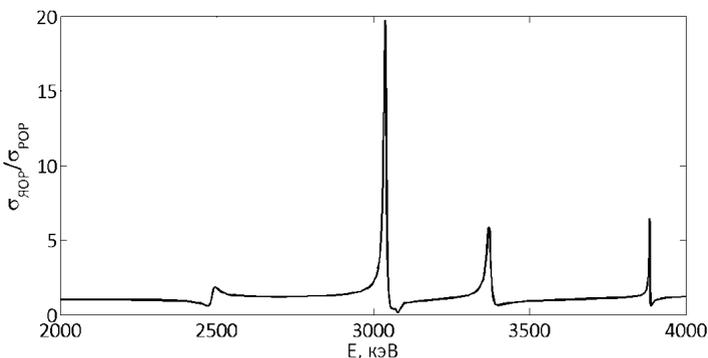


Рисунок 2. Дифференциальное сечение рассеяния  $^4\text{He}$  на  $^{16}\text{O}$  в относительных единицах в зависимости от начальной энергии ионов  $^4\text{He}$  [3].

Дифференциальное сечение рассеяния около этой энергии имеет вид очень узкого пика, по этой причине «пронаблюдать» весь кислород одновременно в образце толще десятка нанометров невозможно. Поэтому для построения профиля кислорода в образце, было предложено снимать с образца серию спектров ЯОР, варьируя энергию зондирующих ионов, с тем, чтобы поочерёдно «пронаблюдать» кислород в слоях образца на различных его глубинах. Оценить необходимый шаг варьирования энергии  $\alpha$ -частиц, а также количество шагов, можно на основании предварительной грубой модели образца, рассчитанной по спектру POP, как это сделано в [2]. Для определения разрешения метода можно использовать утилиту ResolNRA, входящую в состав пакета SimNRA [4]. Например, для образца толщиной 520 нм, была снята серия спектров при семи различных начальных энергиях зондирующих ионов 3050 кэВ, 3062 кэВ, 3077 кэВ, 3091 кэВ, 3103 кэВ, 3120 кэВ и 3133 кэВ (часть их показана на рисунок 3). При этом расстояние между глубинами с максимумом рассеяния у соседних спектров отличаются примерно на удвоенное разрешение метода при данных параметрах рассеяния.

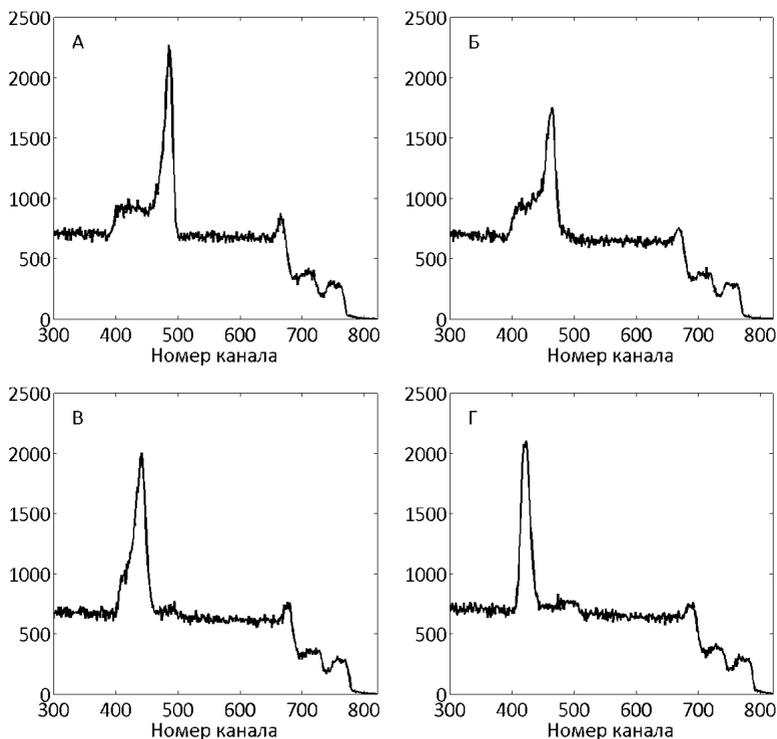


Рисунок 3. Спектры ЯОР от плёнки Si-O-Al. Геометрия рассеяния: угол рассеяния  $160^\circ$ , угол падения  $8,60^\circ$ , угол выхода  $27,42^\circ$ . Измерительный тракт: энергетическая ширина канала 2,263 кэВ/канал, доза облучения образца 20 мкКл, телесный угол детектора 3,415 мср. Начальная энергия  $\alpha$ -частиц: а) 3050 кэВ, б) 3077 кэВ, в) 3103 кэВ, г) 3133 кэВ.

1. Mironenko A.A., Fedorov I.S., Rudy A.S., Andreev V.N., Gryzlov D.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M. Charge-discharge performances of the Si-O-Al electrodes. – Monatshefte für Chemie, Volume 150, Issue 10, 2019, – pp 1753–1759.

2. Бачурин В.И., Мелесов Н.С., Мироненко А.А., Паршин Е.О., Рудый А.С., Симакин С.Г., Чурилов А.Б. Послойный анализ тонкопленочных Si-O-Al-структур методами вторично-ионной масс-спектрометрии и резерфордовского обратного рассеяния. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 4. С. 38-43.

3. Gurbich A.F. SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA. – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 371, 2016, – pp 27–32.

4. SIMNRA User's Guide / M. Mayer. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany. 2011. 220 p.

# ЗАХВАТ ИОНОВ АЗОТА ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА

## CAPTURE OF NITROGEN IONS BY ELECTRODES FROM THE DISCHARGE PLASMA

И.А. Зельцер<sup>1</sup>, Е.Н. Моос<sup>2</sup>, Е.Б. Трунин<sup>2</sup>  
Е.Н. Моос<sup>2</sup>, Е.В. Trunin<sup>2</sup>, I.A. Zeltser<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Научно-технический отдел, Рязанский завод металлокерамических приборов,  
ул. Новая ул., д. 51 в, г. Рязань, Россия, zeltseria@mail.ru*

<sup>2</sup> *Кафедра общей и теоретической физики, Рязанский государственный университет  
имени С.А. Есенина, ул. Свободы 46, г. Рязань, Россия, e\_moos@mail.ru*

Методами РЭМ и РСМА изучены железоникелевые контактные поверхности после ионно-плазменной обработки под действием переменных электрических и магнитных полей. Эрозионная устойчивость модифицированных контактов обеспечивается электрон스크ровым легированием азотом их поверхности и образованием нитридных слоев железа и никеля.

Iron-nickel contact surfaces after ion-plasma treatment under the influence of electric and magnetic fields have been studied by SEM and EPMA methods. The erosion resistance of the modified contacts is ensured by the electrospark alloying of their surfaces with nitrogen and the formation of iron and nickel nitride layers.

Известны проблемы взаимодействия плазменных потоков с поверхностью при формировании пленочных систем, например, в микро - и нанoeлектронике. К ним примыкают вопросы азотирования сплавных гетеросистем в пульсирующей плазме азота и возможность их применения как функциональных покрытий в магнитоуправляемых герметизированных контактах (герконах).

В циклах замыкания-размыкания, количество которых у современных герконов может достигать порядка миллиона и более, на поверхности и приповерхностной зоне контактов протекают физико-химические процессы, приводящие к повышению их контактного сопротивления, эрозии, механическому разрушению.

Решение этих проблем возможно в рамках новой ресурсосберегающей и экологически безопасной электрон스크ровой технологии формирования нового типа контактных покрытий с элементами наноструктур на основе нитридов железа и никеля. Такие покрытия - альтернатива гальванопокрытиям из дорогостоящих благородных и редких металлов.

Новизна электроискровой технологии заключается в том, что покрытия формируются внутри геркона на финишной стадии его изготовления в условиях воздействия на поверхности геркона переменных магнитного и электрического полей,

вызывающих периодическое замыкание - размыкание контакт-деталей, протекание - разрыв электрического тока через геркон и импульсные разряды между его контактами.

Развитие данной перспективной технологии невозможно без детального исследования процессов массопереноса и электрической эрозии контактных поверхностей при коммутации тока и формировании покрытий.

В настоящее время не существует общепризнанных физических моделей этих процессов, протекающих в неравновесных условиях в ограниченных микро- и наноразмерных объемах вещества за короткие промежутки времени (порядка микро- и наносекунд).

Целью данной работы является проведение детальных исследования элементного и химического состава, толщины, структуры и морфологических особенностей нитридных железоникелевых покрытий, а также изучение влияния физико-химических характеристик покрытий на электропроводность, стабильность и ресурс работы герконов.

Серийно выпускаемый геркон МКА-14103, изготовленный на основе контактных покрытий из железоникелевого сплава, после отжига заваривают в стеклянные баллоны в атмосфере азота.

Ионно-плазменная обработка проведена на установке, описанной в работе [1] в условиях воздействия на контакты геркона магнитного и электрического переменных полей, вызывающих периодическое замыкание-размыкание (протекание-разрыв электрического тока через геркон). Управление магнитным полем осуществлялось вращением постоянных магнитов. Величина напряжения, приложенного к контактам, имела форму меандра, полярность импульсов которого меняют синхронно с каждым оборотом постоянных магнитов вокруг поперечной оси в плоскости, параллельной осям герконов (взаимноперпендикулярных с осями магнитов, имеющих аксиальное намагничивание).

При таком характере обработки на контакты неподвижных 65 герконов одновременно подавалось переменное напряжение в форме разнополярного меандра с амплитудой 220 В и частотой 50 Гц, полярность импульсов которого менялась синхронно с частотой 25 Гц с каждым оборотом 16 постоянных магнитов. Коммутируемый ток достигал при замыкании контактов герконов 95 мА. Магниты, установленные на роторе, вращающемся со скоростью (частотой вращения) 25 об./с, замыкали поочередно контакт-детали герконов установленные на неподвижном

статоре. Количество коммутаций геркона  $\sim 4,8 \cdot 10^5$  при продолжительности обработки – 20 мин.

Методами растровой электронной (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) исследовалась структура и элементный состав поверхности образцов после указанных воздействий.

Полученные растровые изображения и атомный состав участков поверхности таких модифицированных контактов показали, на формирование азотированная контактная площадка площадью  $81030,992 \text{ мкм}^2$ , на поверхности которой хаотически расположены микрократеры диаметром  $3,5 - 4,9 \text{ мкм}$  (рис.1).

При этом концентрация азота, усредненная по глубине выхода рентгеновского сигнала из приповерхностного слоя, составила  $9,0 \text{ ат.}\%$  (рис.2). Расчеты показали, что толщина азотированного слоя  $\sim 206 \text{ нм}$  и содержит  $3,04 \cdot 10^{14}$  атомов азота.

Явления массопереноса и образование кратеров рассматривались в рамках эктонной модели эрозии маломощных контактов [2]. Показано, что при сближении контактных поверхностей под действием магнитного поля постоянного магнита происходит искровой пробой межконтактного промежутка и микровзрывы электродных материалов, а их размыкание (разрыв тока) сопровождается микровзрывом мостика, возникающего при расплавлении области стягивания коммутируемого тока.

Вещество, образованное микровзрывами, в плазменной, паровой и жидкой фазе переносится с одной контактной (анода) на другую (катод) в среде азотной плазмы, что приводит к электроискровому легированию азотом (азотированию) контактных поверхностей.

Так как напряжение изменяется в форме меандра, поляриность импульсов которого синхронно соответствует каждому обороту постоянных магнитов, то происходит реверсивный массоперенос материала контактных электродов. Поэтому количество контактирующего материала после ионно-плазменной обработки на электродов геркона практически остается неизменным.

Контактные площадки, вследствие азотирования, приобретают коррозионно- и эрозионностойкие свойства, а переходное сопротивление контактов герконов становится более низким и стабильным.

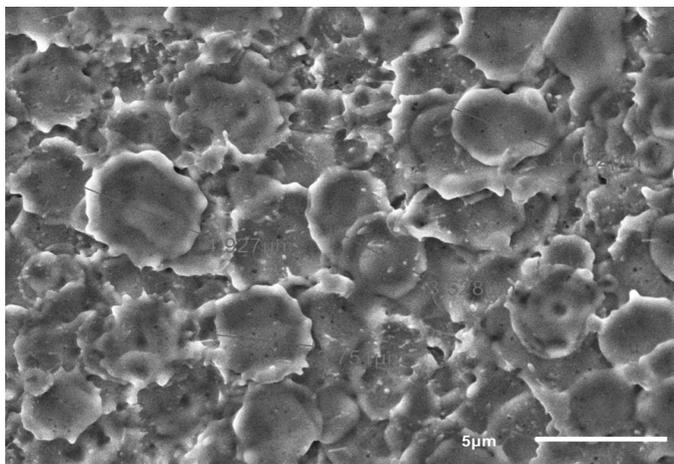


Рис.1. Растровое изображение участка поверхности контактов после ионно-плазменной обработки.

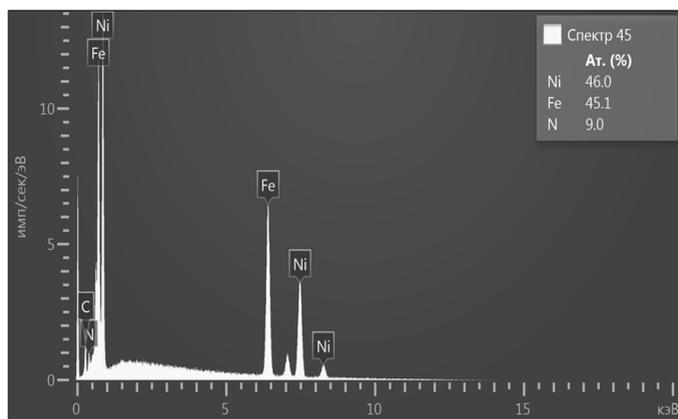


Рис.2. Элементный состав одного из участков контактной поверхности, изображенной на рис.1.

[1] И.А.Зельцер, Е.Б.Трунин. Патент 2 742 556 RU 08.02.2021.

[2] I.A.Zeltser, A.S.Karpov., E.N.Moos, N.B.Rybin, A.B.Tolstoguzov, Coatings. 7 (2017) 6. 75.

# THE NOBLE GAS CLUSTER SPECIES EFFECT ON THE CLUSTER-SURFACE INTERACTION

A.V. Nazarov<sup>1</sup>, A.D. Zavlgelesky<sup>2</sup>, V.S. Chernysh<sup>2</sup>, Alvaro Lopez-Cazalilla<sup>3</sup>, Flyura Djurabekova<sup>3,4</sup>, Kai Nordlund<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1-5, Moscow, Russia, e-mail: av.nazarov@physics.msu.ru;*

<sup>2</sup> *Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1-5, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *Department of Physics, University of Helsinki, 00014 Helsinki, Finland*

<sup>4</sup> *Helsinki Institute of Physics, University of Helsinki, 00014 Helsinki, Finland*

Gas cluster ion beam (GCIB) has recently become a useful instrument for surface modification and analysis. It can be used for surface polishing and planarization as well as for surface structures fabrication [1,2]. GCIB treatment is used for electronics, optics, biomedical applications and others. In the field of material analysis GCIB is used in secondary ion mass spectrometry mostly for organic materials [3]. It is also used as profiling instrument in other methods, such as XPS.

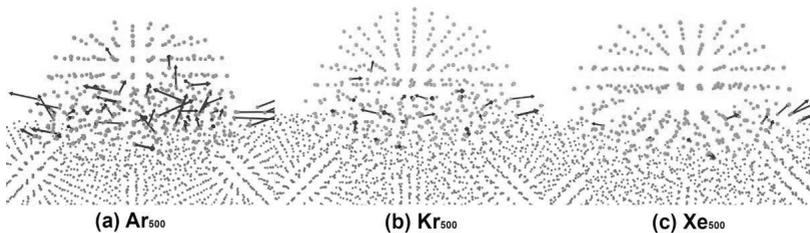
The specific features of GCIB interaction with solid surfaces make it utilizable for mentioned above applications. Such features are low energy per cluster atom, high energy deposition in a small surface area, high sputtering yield, specific sputtering yield dependence on the impact angle etc. [4, 5] Studies of the interaction characteristics between the cluster and the solid surface are extremely important both for the fundamental understanding of the interaction mechanisms and for the development of practical techniques that utilize GCIB.

One of the aspects that is not studied well enough is the effect of cluster species on the processes that take place during the cluster impact. In practical application the most used noble gas is argon. However, there are some studies, where other noble gases are used [6].

In this work the MD simulations of Ar, Kr, and Xe clusters impacts on the Mo and Cu surfaces are performed. The cluster energy is 20 keV and the cluster size varies between 50 and 5000 atoms per cluster. So the studied E/n range is from 4 to 400 eV/atom. The PARCAS MD code [7] was used for the simulations. The incident direction was normal to Mo (100) surface and Cu (111) surface. The L-J potentials were used for the interaction between noble gas atoms, the embedded atom method (EAM) potentials are used for the interactions between

target atoms and the ZBL universal repulsive potential for the interaction between cluster and target atoms.

When the front atoms of Ar cluster hit the surface, a large amount of these atoms are scattered back. This initiates numerous collisions of cluster atoms with each other from the very beginning of the impact. In case of Xe atoms that are heavier than target atoms, the front atoms are scattered at smaller angles, so cluster atoms keep its initial direction during the longer path, the stopping of incoming atoms is lower – the so-called clearing-the-way effect [8]. Thus, the mass ratio of cluster and target atoms affect how cluster atoms can reach target surface and penetrate inside it.



**Fig. 1.** Snapshots of 20 keV Ar<sub>500</sub> (a), Kr<sub>500</sub> (b), and Xe<sub>500</sub> (c) cluster impacts on Mo surface. The time from the beginning of the impact for each snapshot is in inverse ratio to the cluster velocity. The arrows represent the velocities of cluster atoms with  $V_z > 0$ .

These multiple collisions and clearing-the way effects affect several characteristics of the cluster-surface interaction process. First of all, it affects the penetration of the cluster into the target. The projected ranges of Ar cluster atoms are lower than of Kr and Xe cluster atoms. For example, for 20 keV Ar<sub>500</sub> cluster more than 40% of atoms do not reach the sample surface.

It is known, that as a result of the impact the cluster gets thermalized, and the extent of the thermalization depends on the energy per atom. To study the cluster thermalization dependence on the cluster atom species the velocity distributions of cluster atoms in the end of the impact are analyzed. It is shown that clusters, consisting of lighter atoms is better thermalized than that of heavier clusters. It is also explained by more intense collisions between cluster atoms that cause its thermalization.

The energy transfer from cluster to target atoms is also affected by cluster atoms species. The backscattering of lighter atoms from heavier target atoms that lead to multiple collisions in the lighter cluster makes cluster atoms to carry away more energy. The heavier

cluster atoms scatter mostly in forward direction and let the oncoming atoms to transfer more energy.

However, this effect is observed only in a certain range of  $E/n$  [9]. The cluster with high energy per atom fully penetrates the target. The cluster atoms in this case collide with a number of target atoms and transmit most of its energy in these collisions. Hence, the collisions between cluster atoms do not affect the energy transfer in this case.

On the other hand, the cluster with low energy per atom does not penetrate the target just causing a slight deformation of the surface that would be relaxed after the impact. In this case, the cluster is being strongly compressed as the back atoms of the cluster are moving to the surface and the front atoms of the cluster stay on top of the surface. During this compression, many atoms on the outer part of the cluster change its direction along the surface almost without losing energy, so these atoms do not take part in energy transmission to the surface. Besides, those atoms in the center of the cluster are not sufficiently affected by the front atoms. So the mass ratio of cluster and target atoms has no influence in the transmission of energy in this case.

The research is carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University.

This work is supported by the Russian Science Foundation grant № 21-19-00310.

1. T. Hirota, N. Toyoda, A. Yamamoto, I. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 1110–1113.
2. N. Toyoda, T. Mashita, I. Yamada, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 232 (2005) 212–216.
3. A. Delcorte, V. Delmez, C. Dupont-Gillain, C. Lauzin, H. Jefford, M. Chundak, C. Poleunis, K. Moshkunov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 17427–17447.
4. V.N. Popok, I. Barke, E.E.B. Campbell, K.H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 347–377.
5. N. Toyoda, I. Yamada, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 (2008) 1471–1488.
6. A.E. Ieshkin, D.S. Kireev, Y.A. Ermakov, A.S. Trifonov, D.E. Presnov, A. V. Garshev, Y. V. Anufriev, I.G. Prokhorova, V.A. Krupenin, V.S. Chernysh, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 421 (2018) 27–31.
7. K. Nordlund, *Comput. Mater. Sci.* 3 (1995) 448–456.
8. V.I. Shulga, P. Sigmund, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 47 (1990) 236–242.
9. R.J. Paruch, Z. Postawa, B.J. Garrison, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 34 (2016) 03H105.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК  
СЛОЖНОГО СОСТАВА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ИОННОЙ  
ИМПЛАНТАЦИИ И НАПЫЛЕНИИ**  
**FEATURES OF FORMATION OF MONOMOLECULAR FILMS OF COMPLEX  
COMPOSITION ON SILICON SURFACE DURING IONIC IMPLANTATION AND  
SPRAYING**

С.Ж. Ниматов, Б.Е. Умирзаков, Ф.Я. Худайкулов

S.J.Nimatov, B.Y.Umirzakov, F.Y.Xudayqulov

Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова, Ташкент,  
ул. Университетская, 2, Узбекистан, E-mail:Nimatov@mail.ru

Transitional structures during the formation of a monomolecular two-dimensional NaCl film on the Si (111) surface obtained from ion beams of Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and from a molecular flow during the evaporation of chemically pure NaCl salt have been studied by low energy electron diffraction (LEED). The degree of structural perfection of the obtained films, the energy and temperature ranges of their formation are estimated.

Синтез сверхтонких покрытий сложного состава на поверхности монокристалла кремния с помощью с помощью низкоэнергетических ( $E_{и} \leq 1000\text{эВ}$ ) ионных пучков является актуальным и перспективным направлением современной микро- и наноэлектроники [1,2]. В связи с тем, что эти покрытия обладают высокой стабильности на границе раздела с Si, такой метод их получения может быть, привлекательной в полупроводниковой технологии, в частности, для использования в сверхбольших интегральных схемах. Эпитаксиальное выращивание сверхтонких покрытий сложного состава из низкоэнергетических ионных пучков обладает рядом преимуществ по сравнению с другими технологиями тонкопленочной микроэлектроники. На ранней стадии эпитаксиального роста пленки ионы, имплантирующиеся на небольшую глубину, создают поверхностные дефекты, действующие как центры кристаллического зародышеобразования. Число зародышей увеличивается, предотвращается агломерация адсорбированных атомов в крупные островки, растут сплошные, мелкозернистые покрытия. Кроме этого эффективная ионно-стимулированная десорбция углерода, кислорода и других загрязнений поверхности способствует очистке непосредственно границы раздела, улучшению адгезии пленки с материалом подложки, а также стимулирует протекания химической реакции.

В работе, методами визуальной и динамической дифракции электронов низкой энергии (ДЭНЭ и ДЭНЭ рефлекс /фон) при контроле изменения работы выхода поверхности  $\Delta\phi$ , изучена кинетика формирования на Si(111) тонкого слоя пленки NaCl.

Осаждение осуществлялось поочередно из низкоэнергетических пучков  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  поставляемых специальным ионным источником с переполосковой и из молекулярного потока при испарении химически чистой соли  $\text{NaCl}$  из кварцевого тигля. Контроль чистоты и химического состояния поверхности на разных стадиях эксперимента осуществлялся с помощью оже-электронной спектроскопии (спектрометр ИОС-09). Все эксперименты выполнены в сверхвысоком вакууме  $P_{\text{ост}} < 5 \cdot 10^{-8}$  Па на базе установки УСУ-4 и низковольтного электронографа оригинальной конструкции [131].

Обнаружена плавная кинетика изменения дифракционной интенсивности при переходах  $\text{Si}(111)-(1 \times 1) \rightarrow \text{Si}(111) - (5 \times 5)\text{Cl} \rightarrow \text{Si}(111) - (1 \times 1)\text{NaCl} - R30^\circ$ , отражающих синтез двумерной эпитаксиальной пленки  $\text{NaCl}$  из ионных пучков. Процесс перехода структуры  $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$  к структуре  $\text{Si}(111) - (1 \times 1)\text{NaCl} - R30^\circ$  наблюдался при комнатной температуре. В отличие от ионно-осажденных пленок, в случае вакуумного напыления требовалась нагрев подложки до высоких температур. Структурное совершенство полученных ионно-осажденных пленок контролируемое методом ДЭНЭ (рефлекс/фон) при  $E_i \approx 200-300$  эВ выше, чем у напыленных (рис.1). Это позволило в итоге оптимизировать параметры ионного синтеза: энергию и дозу ионных пучков, температуру подложки при облучении и отжиге покрытия. При  $E_i$  свыше 500 эВ ионная эпитаксия нецелесообразна из-за радиационного нарушения подповерхностных слоев и увеличения самораспыления пленки.

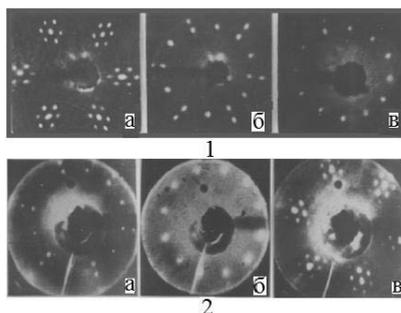


Рис.1. Переходные структуры на поверхности  $\text{Si}(111)$  при формировании пленки  $\text{NaCl}$ .  
 1- ионное осаждение; а)  $\text{Si}(111) - (5 \times 5)\text{Cl}$ ,  $E_e = 43$  эВ; б) промежуточная структура,  $E_e = 39$  эВ; в) мономолекулярная пленка  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Si}(111) - (1 \times 1) - R30^\circ$ ,  $E_e = 35$  эВ;  $E_e$  – энергия электронов.  
 2- вакуумное напыление; а) промежуточная структура,  $T_{\text{отж}} = 600^\circ \div 900^\circ\text{K}$ ,  $E_e = 39$  эВ, б)  $\text{Si}(111) - (1 \times 1)\text{-NaCl} - R30^\circ$ ,  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{K}$ ,  $E_e = 35$  эВ, в)  $\text{Si}(111) - (5 \times 5)\text{Cl}$ ,  $T_{\text{отж}} \sim 1050^\circ\text{K}$ ,  $E_e = 43$  эВ.

Параллельно ДЭНЭ, за ростом покрытия следили по изменению работы выхода поверхности  $\Delta\phi$ , контролируемой по методу Андерсена. На рис. 2 показано изменение

работы выхода поверхности  $\phi$  при образовании пленки NaCl в процессе ионной бомбардировки в зависимости от дозы и времени облучения. В области образования островков работа выхода меняется немонотонно. Максимальное значение  $\phi$  достигается при полной коалесценции островков в сплошную пленку NaCl и обусловлено, очевидно, как увеличением плотности атомов в верхнем слое, так и усилением латерального взаимодействия. Из рис. 2 видно, что при дальнейшем увеличении дозы работа выхода уменьшается до значения, близкого для компактного натрия, а поверхность при этом аморфизуется. Необходимо отметить, что при конденсации натрия из атомарного потока всегда наблюдался аморфный осадок, и лишь осаждение из ионного пучка вызывало появление новой структуры.

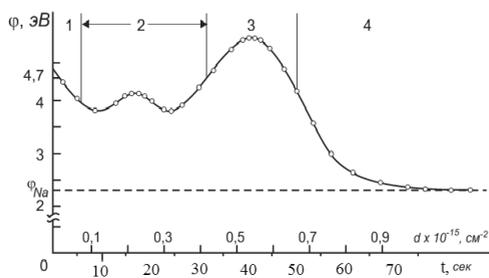


Рис.2. Зависимость работы выхода  $\phi$  от дозы  $d$  и времени облучения  $t$  при ионном осаждении NaCl.  $E_i \approx 300$  эВ,  $T_{отж} \sim 300^\circ\text{K}$ . 1 – структура (5×5); 2 – островки; 3 – Si (111) – (1×1) – NaCl; 4 – аморфная пленка.

**Заключение.** Анализ экспериментальных данных показывает, что при бомбардировке поверхности Si (111) последовательно ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  в области энергии  $200 \div 300$  эВ протекает гетерогенная химическая реакция с образованием мономолекулярной пленки NaCl. Энергия, доставляемая ионами, частично тратится на образование и упорядочение новой фазы. Низкоэнергетическая ионная бомбардировка стимулирует образование монокристаллического слоя NaCl при комнатной температуре без повреждения поверхности образца. Важно отметить наблюдаемый двумерный рост островков пленки NaCl без нарушения дальнего порядка до полной коалесценции. Рост островков с кольцевыми структурами обусловлен концентрационным соответствием трех сопрягающихся элементов: кремния, хлора и натрия.

- [1]. Tsubouchi N., Chayahara H., Mokuno Y. et al. // Phys.stat.sol.(a). 2002. V.189. N1. P.169.  
 [2]. Kapil Dev, Seebauer E.G. // Surf. Sci. 2003. V.549. P. 185

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ  
ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО  
ВОЛЬФРАМА ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ  
COMPLEX STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE SURFACE  
LAYERS OF ION-IMPLANTED TUNGSTEN WITH CYLINDRICAL SHAPE**

С.Ж. Ниматов, Б.Е. Умирзаков, Ф.Я. Худайкулов

S.J.Nimatov, B.Y.Umirzakov, F.Y.Xudayqulov

Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова, Ташкент,  
ул. Университетская, 2, Узбекистан, E-mail:Nimatov@mail.ru

The anisotropy of the yield of impurity Na<sup>+</sup> ions during sputtering of the surface of a cylindrical single crystal of tungsten under bombardment by Cs<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions was studied by SIMS method. It is shown that the prevailing effect in the spatial anisotropy of secondary particles is the modulation of the bulk packing density of W atoms along different crystallographic directions.

Одним из условий ориентированного роста слоев при осаждении из низкоэнергетических ионных пучков является, очевидно, меньшее нарушение структуры подповерхностных слоев по сравнению с сильно нарушенным верхним слоем, с последующей быстрой релаксацией дефектов в плоть, до восстановления совершенства поверхности. Для подтверждения достоверности данного механизма и обнаружения резкого градиента структурных свойств вблизи поверхности были проведены экспериментальные исследования анизотропии выхода примесных ионов при распылении разных граней монокристалла ионами различной природы.

Для понимания механизма дефектообразования подповерхностных переходных слоёв при ионной бомбардировке важно знание пространственного распределения примесных атомов, выбиваемых при ионном распылении мишени. При этом, под анизотропией выхода в дальнейшем принимается различие свойств поверхности разных граней при азимутальном повороте монокристаллического образца цилиндрической формы. При исследовании образец контролировался методами ВИМС, ОЭС, ДЭСЭ и ДМЭ. Данные методом ВИМС были получены при режимах бомбардировки ионным зондом, когда картина ДМЭ была полностью деградирована. Методом ВИМС исследована анизотропия выхода примесных ионов Na<sup>+</sup> при распылении поверхности цилиндрического монокристалла вольфрама, ось <111>, которого совпадала с осью цилиндра. Образец цилиндрической формы позволял прецизионно, не искажая электростатическое поле в области между мишенью и оптикой ВИМС, изменить угол падения и выхода распыленных частиц относительно

плоскостей, ориентированных гранями (110), (231), (121)...(001) и т.д., повторяющихся через 60°.

Целью эксперимента является выявление вкладов объемного и поверхностного факторов, определяющих анизотропию выхода. С одной стороны, она промодулирована различием плотности упаковки матричных атомов вдоль различных кристаллографических направлений в объеме. С другой стороны, анизотропия выхода связана с атомной и энергетической анизотропией на поверхности. Более совершенные поверхностные слои обеспечивают большую прозрачность вдоль низкоиндексных направлений, большую анизотропию энергии связи поверхностных атомов и большее различие работы выхода электронов для разных граней монокристалла.

В этой связи, особый интерес представляют трубчатые монокристаллы, которые обеспечивают в единых экспериментальных условиях наличие на поверхности сразу нескольких крупных монокристаллов и тем самым позволяют проконтролировать контраст эмиссионных свойств более достоверно, т.е. с более четкой корреляцией ионного тока и структуры граней, не оставляя сомнений насчет их дефектности или однородности, в том числе, в отношении поля пятен.

При бомбардировке монокристалла W, в условиях сверхвысокого вакуума наряду с анизотропией выхода примесных ионов из-за различия работы выхода разных граней, имеет место также анизотропия выхода примесных частиц, связанная различием плотности упаковки атомов матрицы, т.е. с анизотропией передачи импульса от бомбардируемого иона атомам матрицы в приповерхностной области. Попадание на поверхность образца частиц испаряемого вещества исключалась.

Условия эксперимента позволяли сгладить фактор анизотропии, связанной с работой выхода электронов, путем внесения нарушений при ионной бомбардировке. При этом, предполагалось, что нарушения в виде радиационных дефектов смещения атомов из упорядоченного расположения происходят в основном без изменения их концентрации, а нарушения в виде дефектов имплантации частиц из ионного пучка в совокупности усредняли концентрацию общего числа атомов мишени и имплантированных атомов для различных граней на поверхности трубчатого монокристалла. Внесение электроположительных атомов Cs при бомбардировке ионами Cs<sup>+</sup> снижало работу выхода поверхности, а внесение электроотрицательных атомов Cl при бомбардировке ионами Cl<sup>-</sup> повышало работу выхода поверхности образца. Кроме этого, пучок Cs<sup>+</sup> сильнее разрушал поверхность из-за большой массы атомов Cs по сравнению с массой атомов Cl. Уже при небольших дозах облучения

картины дифракции медленных электронов полностью деградированы. Изменение работы выхода измерялось по сдвигу спектров полного тока с помощью системы синхронного детектирования. На рис. 1 показана анизотропия величины  $\phi$  измеренная методом спектроскопии полного тока до облучения поверхности ионным пучком.

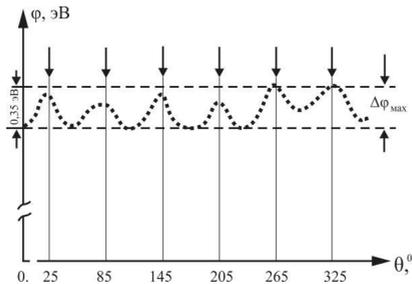


Рис.1. Анизотропии работы выхода  $\phi$  боковой поверхности трубчатого образца W перед ионным облучением.

После облучения угловая анизотропия  $\phi$  боковой поверхности трубчатого монокристалла практически исчезла при сохранении некоторой неравномерности по всему кругу  $2\pi$ . При этом, очевидно, анизотропия энергии связи будет также слаживаться из-за аморфизации поверхности. Чистота поверхности и степень окисления контролировались по низкоэнергетическим оже-пикам. Источник с поверхностной ионизацией и дифференциальной откачкой при переполусовке позволял получать пучок ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с идентичными параметрами: диаметр зонда 0,1мм; ток на образец  $2 \cdot 10^{-7} \text{ А}$ , энергия ионов до  $E_i=7 \text{ кэВ}$ .

На рис. 2 даны результаты исследования методом ВИМС анизотропию выхода  $\text{Na}^+$  при бомбардировке ионами  $\text{Cl}^-$  для двух цилиндрических образцов с различной предысторией и степенью совершенства.

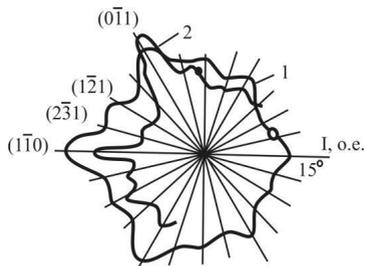


Рис.2. Анизотропия выхода  $\text{Na}^+$  при бомбардировке ионами  $\text{Cl}^-$  для двух цилиндрических образцов W с различной предысторией и степенью совершенства.

Следует заметить, что примесь Na не обнаруживалась методом Оже-спектрометрии. В спектре ВИМС пик Na<sup>+</sup> появлялся и экспоненциально возрастал до равновесного значения после распыления поверхностного слоя в течении 2-3 минут. После установления равновесного значения производилось измерение его пиковой интенсивности. Поворот образца осуществлялся через 5°.

Аналогичное угловое распределение примесных ионов Na<sup>+</sup> наблюдается и при бомбардировке ионами Cs<sup>+</sup>, но с меньшей интегральной интенсивностью. На рис. 3 дана зависимость величины анизотропии  $\bar{A}$  выхода примесных ионов при бомбардировке ионами Cs<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

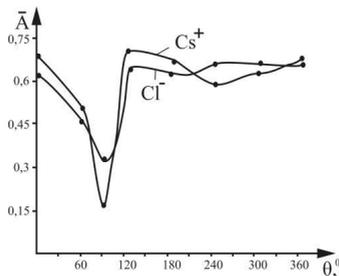


Рис. 3. Зависимость величины анизотропии  $\bar{A}$  выхода примесных ионов при бомбардировке боковой поверхности W ионами Cs<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

Величина анизотропии  $\bar{A}$  характеризует усредненный контраст между соседними максимумами и минимумами на рис. 3 для случая бомбардировки тем или иным ионным пучком. Абсолютная величина интенсивности пика Na<sup>+</sup> при бомбардировке ионами Cs<sup>+</sup> уменьшалась на 2-1,5 порядка по сравнению со случаем Cl<sup>-</sup>, при одновременном сохранении величины усредненного контраста  $\bar{A} = (I_{\max} - I_{\min}) / I_{\min}$ . на кривой анизотропии выхода в пределах погрешности ~20%.

Сравнительный анализ анизотропии работы выхода, структуры и выхода Na<sup>+</sup> при распылении ионами Cs<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, соответственно, снижающим и повышающим работу выхода поверхности, позволяет заключить, что превалирующим эффектом в пространственной анизотропии вторичных частиц является модуляция объемной плотности упаковки атомов W, подтверждая тем самым каскад-фокусонный механизм процесса распыления с образованием в основном при электронном обмене между поверхностью и отлетающей частицей. Не вдаваясь в сложности эффектов деканализации и других неучтенных факторов, можно сделать вывод о том, что, несмотря на достаточно высокую энергию ионов и большие дозы бомбардировки, структура подповерхностных слоев не аморфизирована полностью.

**Исследование эволюции профилей дефектов в процессе термического отжига кремния, аморфизованного имплантацией ионов германия**

**Investigation of the defect profiles evolution during thermal annealing of silicon amorphized by germanium ions implantation**

Е.О. Паршин, Н.С. Мелесов

E.O. Parshin, N.S. Melesov

*Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук, 150007, ул. Университетская, д. 21, г.Ярославль, Российская Федерация.  
par1959@yandex.ru*

*Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, Russia, par1959@yandex.ru.*

The effect of various types of heat treatment on the structure of defects in silicon samples implanted with germanium ions is presented. The p-Cz-Si silicon samples were implanted with Ge<sup>+</sup> ions with different energies. They were subjected to isochronous and isothermal annealing and rapid lamp annealing. The defect structure of these samples was investigated using the Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) method.

Одним из направлений кремниевой оптоэлектроники является наноструктурирование кремния, заключающееся в создании в аморфной кремниевой матрице кристаллических наноразмерных областей, обладающих свойствами квантовых точек, которые способны люминесцировать в видимом и ближнем ИК-диапазоне при комнатной температуре.

По ряду технологических причин имплантация германия (Ge<sup>+</sup>), как достаточно изученного и имеющего обширную практику использования элемента микроэлектроники, представляется в настоящее время предпочтительным по сравнению с другими изовалентными примесями.

Целью работы было изучение влияния различных видов термической обработки имплантированных ионами Ge<sup>+</sup> образцов на структуру дефектов.

Эксперименты проводились на пластинах кремния p-Cz-Si с удельным сопротивлением 10 Ω·cm и толщиной 350 μm. Ионы Ge<sup>+</sup> с энергией 1 MeV имплантировались при комнатной температуре с плотностью ионного тока 4 nA/cm<sup>2</sup> с дозами 1,5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, 2,5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, 4,0×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, а также для создания протяженного профиля дефектов проводилась комплексная имплантация ионов Ge<sup>+</sup> со следующим набором доз и энергий: 6×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> с энергией 1,0 МэВ, затем 5 ×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> с энергией

0,75 МэВ, затем  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  с энергией 0,49 МэВ и в конце  $2,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  с энергией 0,3 МэВ:

Дефектная структура имплантированных слоев исследовалась с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (POP)  $\text{He}^+$  с энергией 1,8 МэВ и углом рассеяния  $160^\circ$  в режимах каналирования (channel) и псевдослучайного направления пучка (random). Ионная имплантация и исследования с помощью метода (POP) проводились на установке K2MV фирмы High Voltage Engineering Europe (HVEE).

Постимплантационный отжиг (изохронный и изотермический) осуществлялся в трубчатой печи СДОМ 3/100М1 в атмосфере ( $\text{Ar} + 5\% \text{ O}_2$ ) при температуре  $620^\circ \text{C}$  в течение 10, 20 и 30 минут, а также проводился быстрый (ламповый) отжиг, в установке градиентной термообработки ПТКО-АНТЗ при температуре  $620^\circ \text{C}$  в течение 10, 20 и 30 секунд.

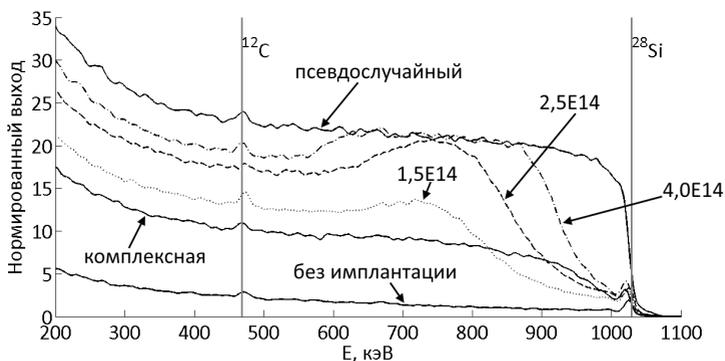


Рисунок 1 – Спектры POP, набранные на образцах Si (100), имплантированных Ge (дозами  $1,5 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>,  $2,5 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup> и  $4,0 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>) и эталонной пластине кремния.

На рисунке 1 представлены спектры обратного резерфордовского рассеяния (ОРР) имплантированных образцов до отжига, также представлены спектры исходного образца и разориентированного направления, в котором исключено каналирование.

На основании этих спектров получены профили распределения дефектов методом последовательных итераций по разнице выхода рассеянных ионов  $\text{He}^+$  с образца и выходом, обусловленным деканалировавшей частью ионного пучка [1]. Данные профили представлены на рис.2.

Из анализа спектров и профилей можно сделать вывод, что доза  $4,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  является аморфизирующей, а комплексная имплантация не привела к протяженному профилю дефектов, что, по-видимому, связано с радиационным отжигом дефектов в процессе имплантации.

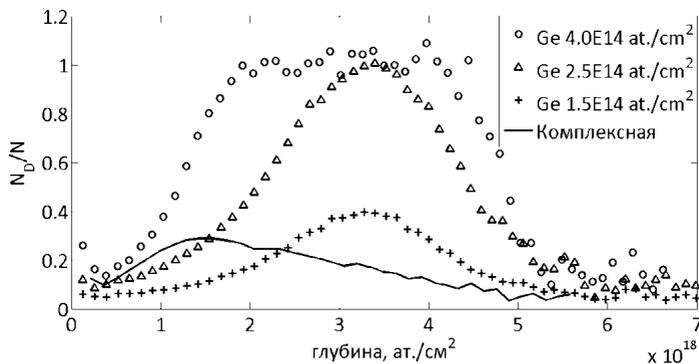


Рисунок 2 – Распределение дефектов после имплантации.

При изотермическом отжиге в трубчатой печи СДОМ-3М1 при температуре 620 °С в течение 10, 20 и 30 минут были получены следующие профили дефектов (рис.3)

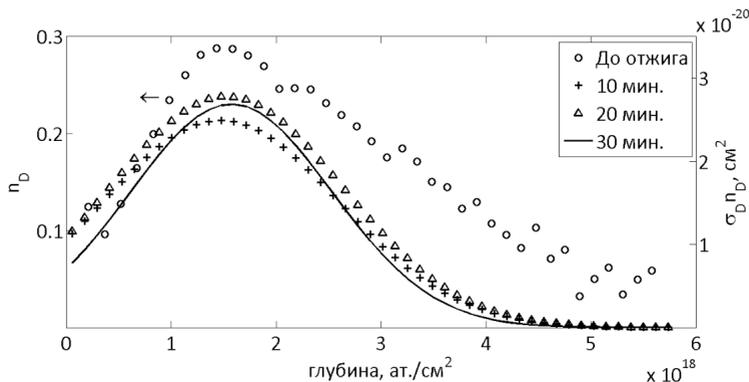


Рисунок 3 – Профиль распределения дефектов после традиционного печного отжига.

Отжиг в установке быстрого (лампового) отжига ПТКО-АНТЗ при температуре 620°С в течение 10, 20 и 30 секунд привел к следующим профилям (рис.4)

Данные профили дефектов построены методом численного дифференцирования функция деканализирования:

$$F_R = -\ln \frac{1 - \chi_R}{1 - \chi_V} = \int_0^t \sigma_D n_D dt$$

где  $\chi_R$  — нормированный на «Random» выход от образца с дефектами;  $\chi_V$  — нормированный на «Random» выход от образца без дефектов («Virgin»);  $\sigma_D$  — сечение деканализации на дефекте;  $n_D$  — концентрация дефектов на глубине  $t$ . [2]

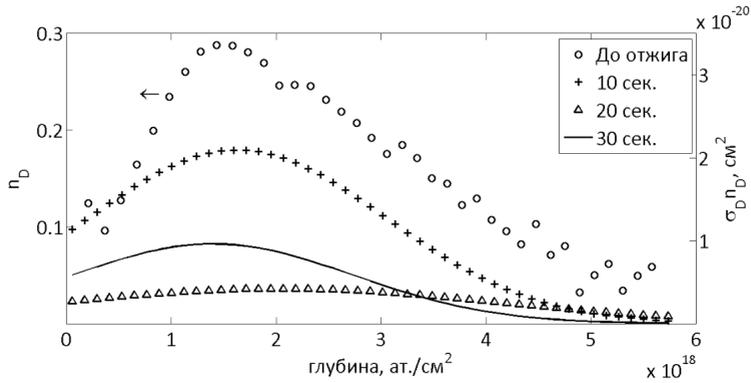


Рисунок 4 – Профиль распределения дефектов после быстрой термической обработки.

При изохронном отжиге два образца были подвергнуты отжигу в атмосфере  $Ar+5\%O_2$  в течении 30 минут при  $600^\circ C$  и  $900^\circ C$ . Результат представлен на рис.5.

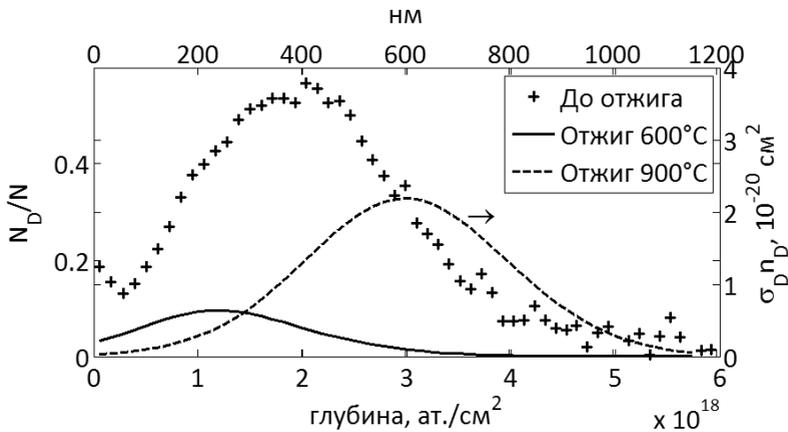


Рисунок 5 – Профиль распределения дефектов после термической обработки в течение 30 мин.

1. J.R. Bird and J.S. Williams eds., Ion Beams for Materials Analysis, Academic Press, Sydney, 1989, 719 p.
2. Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, И.С. Ташлыков. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: «Университетское», 1987, 250 с..

## **SURFACE MODIFICATION OF NAFION MEMBRANE ELECTROLYTE BY ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM AND RARE EARTH METALS FROM VACUUM ARC DISCHARGE PLASMA**

V.V. Poplavsky, O.G. Bobrobich, A.V. Dorozhko, V.G. Matys

*Belarusian State Technological University,  
220006, Sverdlov St, 13a, Minsk, Belarus, e-mail: [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)*

Surface layers on Nafion membrane is used as an electrolyte for low-temperature fuel cells were prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) of platinum and as basic active metal and one of rare earth metals (Gd, Dy, Ho) as an activating additive. Formation of layers in IBAD mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitating layer with the substrate by accelerated ( $U = 5$  kV) ions of the same metal, was carried out. In this process, a neutral fraction of metal vapor and ionized plasma of vacuum pulsed electric arc were used. Investigation of the composition and morphology of prepared layers was carried out by EDX, SEM, WD-XRF and RBS methods.

Ion-plasma technologies provide the possibility of modifying the surface of structural and functional materials in order to improve the performance characteristics of products made of them without changing the structure and bulk properties of the material. Of great interest is the ion-plasma modification of functional materials, the properties of which are primarily determined by the surface composition, in particular, the introduction of active impurities into the near-surface layer of heterogeneous catalysts for chemical reactions [1, 2].

The aim of this work is to study the composition of the catalytic layers on Nafion™ N 115 membrane, which is used as an electrolyte for low-temperature fuel cells and electrolyzers, prepared in the process of ion beam assisted deposition platinum as the main catalytic metal and one of rare earth metals (Gd, Dy, Ho) as an activating additive from plasma generated in metal vapors of a vacuum arc discharge.

The Nafion membrane, which is a fluorocarbon polymer contained functional sulfo groups  $\text{SO}_3^-$ , has proton conductivity in the wet state and is used and is used as an electrolyte for low-temperature fuel cells and electrolyzers with a polymer membrane electrolyte [3]. The membrane electrolyte, together with the catalytic and diffusion layers in contact with it, makes up the membrane-electrode assembly (MEA) – the main functional component of a fuel cell [4] or an electrolyzer.

Catalytic layers on surface of Nafion™ N 115 membrane were prepared with use of the experimental setup by ion beam assisted deposition (IBAD) of platinum as basic active metal and one of rare earth metals – gadolinium, dysprosium or holmium as an activating additive. The choice of deposited metals is determined by the peculiarities of the mechanism of oxidation of organic fuels – methanol and ethanol [5, 6]. We carried out IBAD mode where

deposited metal ions are used as ions assisting. The deposition of the metal and the mixing of the deposited layer with substrate by accelerated ( $U = 5$  kV) ions of the same metal were performed from neutral fraction of metal vapor and ionized fraction of plasma, respectively, of a vacuum ( $p \sim 10^{-2}$  Pa) arc discharge of the pulsed arc ion source.

The compositions of the layers were studied by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) (AN-2500 accelerator complex, High Voltage Engineering Europe,  $E_0 = 1.5$  MeV), energy dispersive electron-probe microanalysis (EDX) with scanning electron microscopy (SEM) (LEO 1455 VP Cambridge Instruments microscope equipped with an AZtec Energy Advanced X-Max80 Oxford Instruments spectrometer), wave dispersive X-ray fluorescence analysis (WD-XRF) (PANalytical Axios spectrometer, Netherlands).

RBS spectra (Fig. 1) contains signals conditioned by the scattering of  $^4\text{He}$  ions on the nuclei of atoms that make up the Nafion membrane (C, F, S), oxygen as an impurity, as well as deposited platinum and rare earth metals atoms that are distributed in a thin near-surface layer.

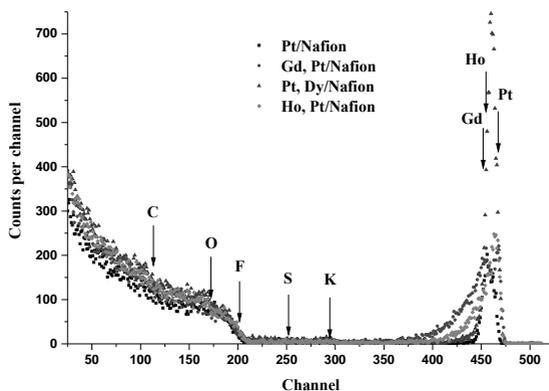


Fig. 2. RBS spectra of  $^4\text{He}$  ions from surface of Nafion<sup>TM</sup> N115 membrane with layer formed by ion beam assisted deposition of platinum and rare earth metals

According to the RBS data, the thickness of the prepared layers is  $\sim 30$  nm, and the content of deposited metal atoms in the formed layers is  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . The concentration of each of deposited metals in the maximum distribution located near the surface is several atomic percent. In the process of IBAD of metals in the proposed mode, ionic mixing of all components of the layer being formed takes place.

In the X-ray fluorescence spectra obtained in studying samples the spectral lines  $L$ - and  $M$ -series of the characteristic X-ray emission of deposited platinum atoms also each of rare

earths metals are observed. There are also lines of *K*-radiation of sulfur and fluorine atoms that make up the Nafion membrane, oxygen atoms, also the lines of the reflected radiation of rhodium atoms, which is used as the exciting X-ray fluorescence.

Fig. 2 show the electron microscopic images of the surface of the Nafion™ N115 membrane modified by ion beam assisted deposition of platinum and rare earth metals, also distribution of atoms of elements across the scanning line over the surface according to EDX analysis.

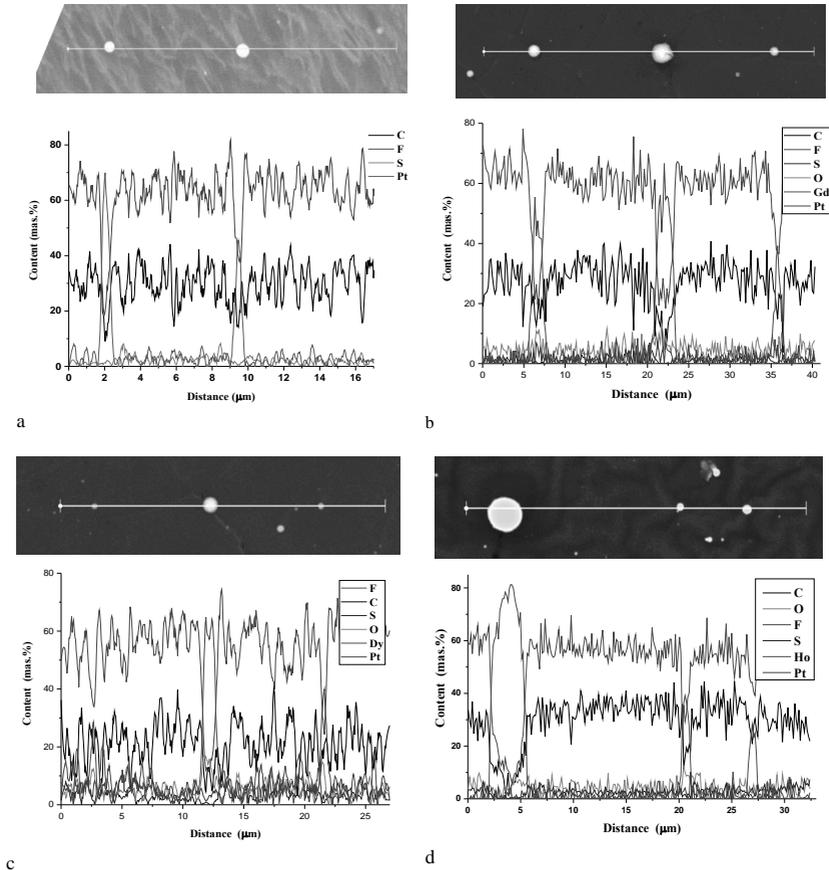


Fig. 2. SEM images and distributions of atoms of elements across the scanning line (according EDX analysis) over the surface of the Nafion™ N115 membrane with layer formed by the ion beam assisted deposition of platinum (a) [7], gadolinium and platinum (b), dysprosium and platinum (c), holmium and platinum (d)

According to EDX data the composition of the studied layer includes atoms of the deposited metals and atoms of components of the membrane itself – carbon, fluorine and sulfur, also oxygen as an impurity. The deposited metals are distributed over the entire surface of the samples with a concentration of several percent. Against the background of an approximately regular distribution of the composition of the studied surface, inclusions of deposited metals with a size of about several micrometers are observed, due to the deposition of metal droplets from the arc discharge of an ion source. To exclude the drop phase, special plasma flow control systems are used, the principle of operation of which is based on the separation of the ionized and neutral fractions by deflecting the charged fraction by a magnetic field, which makes it impossible to implement the used IBAD mode.

Thus, modification of the surface of the polymer electrolyte membrane Nafion™ N115 was performed by ion beam assisted deposition platinum as the main catalytic metal and one of rare earth metals (Gd, Dy, Ho) as an activating additive from a neutral vapor fraction and plasma generated in metal vapors of a vacuum arc discharge.

With use of EDX microanalysis, WD-XRF analysis and RBS revealed that the composition of the obtained catalytic layers contain atoms of deposited metals (platinum, gadolinium, dysprosium, holmium) and elements comprised in membrane (carbon, fluorine, sulfur), also oxygen as an impurity.

In the process of ion beam assisted deposition of platinum and rare earth metals in the proposed mode multicomponent catalytic layers are formed due to radiation mixing of the atoms of the deposited metal with the atoms of the Nafion substrate by accelerated ions. The thickness of the prepared layers is ~30 nm; content of each of deposited metal atoms in the layers –  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . In the maximum of distribution located near the surface, the concentration of each of the deposited metals is about atomic percent.

[1]V.V.Poplavsky, Nucl. Instr. and Meth. B28 (1987) 534.

[2]V.V.Poplavsky, A.V.Dorozhko, V.G.Matys, J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq. 13 (2019) 1314.

[3]<https://www.nafion.com/en/products/sulfonic-membranes>.

[4]S.Basu, <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf>.

[5]T.Iwasita, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3663.

[6]Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai, Catalysts. 2015 (2015) 1507.

[7]V.Poplavsky, O.Bobrovich, A.Dorozhko, IEEE Book Series: 7th International Congress "Energy Fluxes and Radiation Effects" (EFRE-2020) 756.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SiO<sub>2</sub>, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ Zn, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕМРИСТОРАХ

## STUDY of Zn IMPLANTED SiO<sub>2</sub> FILMS for MEMRISTOR APPLICATION

В.В. Привезентцев<sup>1,\*</sup>, А.П. Сергеев<sup>1</sup>, А.А. Фирсов<sup>1</sup>, В.С. Куликаускас<sup>2</sup>, Е.Е. Якимов<sup>3</sup>,  
А.Н. Терешченко<sup>4</sup>

V.V. Privezentsev<sup>1,\*</sup>, A.P. Sergeev<sup>1</sup>, A.A. Firsov<sup>1</sup>, V.S. Kulikauskas<sup>2</sup>, E.E. Yakimov<sup>3</sup>,  
A.N. Tereshchenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФГУ «ФНЦ НИИСИ РАН», Москва, Россия, \*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

<sup>2</sup> НИИЯФ, МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> ИПТМ РАН, Черноголовка, Моск. обл., Россия

<sup>4</sup> ИФТТ РАН, Черноголовка, Моск. обл., Россия

In paper there are investigated the 150 nm thick SiO<sub>2</sub> film obtained by e-beam evaporation. This film was implanted by Zn with a dose of  $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  and energy of 40keV. These structures were annealed in air in the temperature range from 400 up to 800°C with a step of 100°C in 40 min. During annealing transparent ZnO and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phases are sequentially formed. After annealing at 700°C the ZnO clusters and craters with a size of 1µm were revealed on a sample surface. The creation of ZnO phase is confirmed by photoluminescence emission at a wavelength of 380nm.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время резистивное переключение, индуцированное электрическим полем, изучается во многих материалах. Переключаемая электрическим полем оперативная память (ReRAM) на основе металлооксидных материалов (TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и др.) имеет простую геометрию. В них достигнута высокая скорость переключения в несколько нс, низкий рабочий ток ~ нА, масштабируемость в нм диапазоне и потенциальная память в несколько бит. Также было показано, что пленки из аморфного SiO<sub>x</sub>, легированного Zn (так называемые SZO-пленки), являются перспективными для ReRAM устройств, т.к. их технология совместима с КМОП-технологией. Было установлено, что благодаря наличию в таких пленках нанокластеров (НК) Zn или ZnO<sub>x</sub>, они могут иметь ВАХ мемристорного типа. Поэтому становится важным исследование технологии создания пленок SiO<sub>2</sub>, легированных Zn, их состава, структуры и свойств, для указанных выше целей.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследуются состав, структура и свойства пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 150нм, полученной методом электронно-лучевого испарения. Эта пленка имплантировалась Zn с дозой  $3 \times 10^{16}/\text{см}^2$  и энергией 40кэВ. Основной структуры служит кварцевая подложка, на которую напылялась пленка Au в качестве нижнего электрода. Затем эти структуры отжигались на воздухе в диапазоне температур от 400 до 800°C с шагом 100°C в течение 40 мин. Верхний электрод изготавливался из напыленного Al.

Структура поверхности была исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) СОХЕМ в режимах вторичной электронной эмиссии (ВЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ) в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией (ЭДС). Визуализация и характеристика нанокластеров (НК) ZnO проводилась методом катодолюминесценции (КЛ). Исследования проводились с помощью РЭМ JSM 6490 с использованием системы MonoCL3 с решеткой 300-850нм и разрешением не хуже 2нм, причем съемка была проведена в режиме совмещения сигнала ВЭ и КЛ в панхроматическом режиме, когда регистрируется суммарная интенсивность видимого света, испускаемого каждой точкой образца. Для выявления полученной фазы ZnO дополнительно снимались спектры фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 350-800нм при 10К с накачкой от He-Cd лазера с длиной волны 325нм. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных структур были исследованы с помощью мультимера Keithley 4200.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследования на растровом электронном микроскопе*

На рис.1 представлены РЭМ-ВЭ изображение (а) и соответствующая ЭДС карта для линии Zn-L $\alpha$ 1,2 (б) для пленок SiO<sub>2</sub> после имплантации Zn. На изображении рис.1,а, отвечающем топологическому контрасту, различаются яркие пятна с размером в 1мкм, т.е. это частицы (выступы) на поверхности пленки оксида кремния. Эти выступы состоят из материала слоя матрицы SiO<sub>2</sub>, однако, возможно, что часть из них состоит из металлического цинка. На рис.1,б приведена соответствующая ЭДС-карта для линии Zn-L $\alpha$ 1,2. Видно, что после имплантации Zn распределен в образце достаточно равномерно.

На рис. 2 приведены РЭМ-ВЭ (а) и соответствующие ЭДС-карты для элементов Si-K $\alpha$ 1 (б), O-K $\alpha$ 1 (в) и Zn-L $\alpha$ 1,2 изображения поверхности пленки SiO<sub>2</sub> с примесью цинка, после отжига на воздухе при температуре 700°C. Из рис. 2а следует, что на изображения

различаются выступы и кратеры с размером  $\sim 1$  мкм. Из сопоставления рис.1,а и рис.1, б, в, г следует, что кратеры состоят из элементов матрицы Si и O, иначе говоря, это кратеры в матрице SiO<sub>2</sub>. При этом выступы состоят из элементов Zn и O, т.е. эти выступы (НК) на поверхности состоят из фазы ZnO.

#### *Исследование методом катодолуминесценции*

В результате исследования образца после отжига при 700°C методом КЛ на поверхности пленки SiO<sub>2</sub> были обнаружены выступы (светящиеся объекты) с размером около 1мкм (рис.3,а). Эти яркие пятна на изображении КЛ коррелируют с бугорками на РЭМ-ВЭ изображением на рис 3,б. На рис. 3,б видно, что на поверхности образца различаются как выступы (светлые пятна), так и кратеры (темные пятна). Исходя из-за особенностей образца и специфики экспериментальной установки, измерить спектр свечения КЛ конкретного кластера не представилось возможным.

#### *Исследование методом фотолуминесценции*

На рис.4 представлен спектр ФЛ для образца после отжига при 700°C снятый при 10К. Уширенный пик с максимумом при 425нм обусловлен структурными дефектами пленки SiO<sub>2</sub>, которые связаны с дефицитом кислорода. Узкий пик на спектре ФЛ при длине волны 380нм соответствует экситонной люминесценции в образовавшейся фазе ZnO.

Получены ВАХ исследованных структур с характерным для мемристоров гистерезисом.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ “ФНЦ НИИСИ РАН” № 0065-2019-0003 (AAAA-A19-119011590090-2).

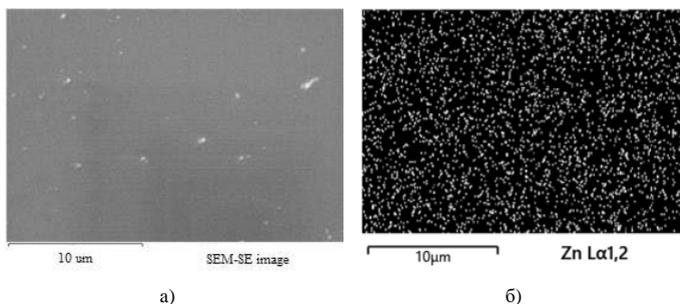


Рис.1. РЭМ-ВЭ (а) и ЭДС карта для линии Zn Lα1,2 of as implanted sample.

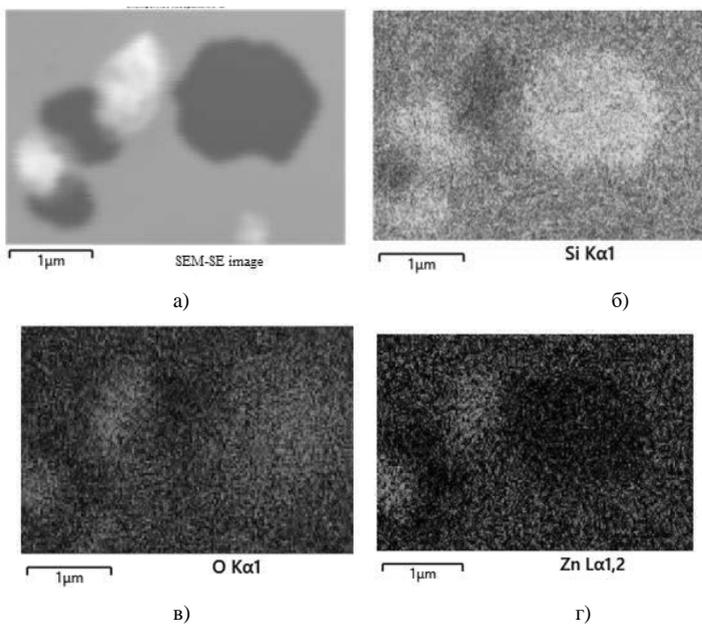


Рис.2. РЭМ-ВЭ (а) и ЭДС карты для линий Si, O и Zn.

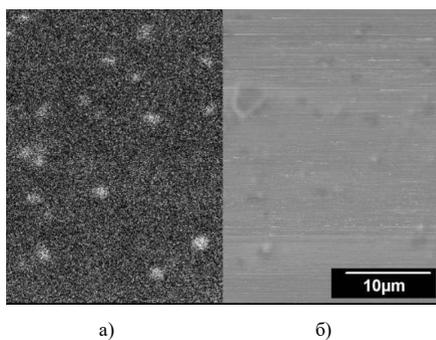


Рис.3. Изображение КЛ (а) и соответствующее РЭМ-ВЭ изображение (б) образца после отжига при 700°C.

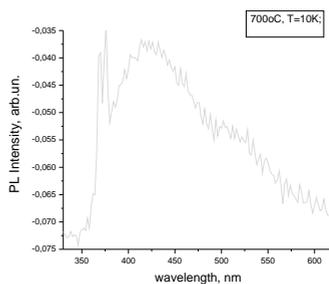


Рис.4. Спектр ФЛ образца после отжига при 700°C.

## МОДИФИКАЦИЯ ТОПОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ SiC ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО PALE TOPOLOGY MODIFICATION OF SiC SURFACE FOR FOLLOWING PALE

А.А. Резван<sup>1</sup>, В.С. Климин<sup>1,2</sup>, Р.В. Томинов<sup>2</sup>  
A.A. Rezvan<sup>1</sup>, V.S. Klimin<sup>1,2</sup>, R.V. Tominov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Кафедра нанотехнологий и микросистемной техники, Южный федеральный университет, Шевченко 2, Таганрог, Россия, e-mail arezvan@sfedu.ru;*

<sup>2</sup> *Научно-образовательный центр «Нанотехнологии», Южный федеральный университет, Шевченко 2, Таганрог, Россия*

Focused ion beam is relevant to consider improvement surface parameters of various materials. Experimental session was carried out on plates of SiC. This technology makes it possible to speed up the process of forming nanoelements by eliminating the use of photoresists and masks. Additional application of modern technologies, such as plasma atomic layer etching, opens up possibility of obtaining carbon nanomaterials with high compliance with specified parameters.

Современные технологии и методики взаимодействия ионов различных элементов с поверхностью материала открывают новые перспективы развития наноразмерной электроники. Возможность характеризовать и создавать особенности материалов в зависимости от местоположения и с наномасштабным разрешением дала ключ к пониманию многих систем материалов. На данный момент одним из основополагающих методов можно выделить фокусированный ионный пучок (ФИП) [1-3]. Микроскопы, построенные по принципу ФИП, уже долгое время применяются в полупроводниковой промышленности, а также в различных областях материаловедения и биоматериалов. Такие устройства обычно содержат в своей структуре колонну ионного источника, ряд электростатических линз для формирования луча и сканирующий генератор для направления луча на образец с движущимся столиком. Ряд столкновений, создаваемый ионом при его взаимодействии с образцом, вызывает распыление, а также генерирует вторичные электроны, которые собираются традиционными детекторами.

Хотя контраст, приписываемый ионному пучку, уникален, что делает его чувствительным, например, к фазе и ориентации зерен, интуитивно понятное изображение, которое формируется с помощью ФИП, напоминает изображение при сканировании электронным микроскопом (СЭМ) [4-7]. Кроме того, первичные ионы с высокой энергией намного массивнее, чем электроны с высокой энергией, что обеспечивает возможность распыления материала в зависимости от места установки, что является уникальным для ФИП. Эта способность обрабатывать материал

контролируемым образом с последовательной или одновременной визуализацией с помощью СЭМ делает двухплатформенный ФИП-СЭМ очень универсальным аналитическим инструментом. Однако, в последнее время ведется поиск новых инструментов, позволяющих выполнять модификацию и профилирование топологии поверхности полупроводниковых материалов с более высоким разрешением нежели традиционные методики литографии-травления, в связи с чем актуально рассмотрение данной технологии для улучшения параметров поверхности различных материалов.

Экспериментальная сессия проводилась на пластинах собственного карбида кремния, поверхность которого была подвержена стандартным операциям обработки по очистке, шлифовке и полировке.

Для дальнейшей обработки образцы помещались в вакуумную камеру модуля ФИП Nova NanoLab 600 и ориентировались перпендикулярно направлению потока ускоренных ионов. Состояние рабочей среды при проведении серии экспериментов поддерживалась на отметке  $1 \div 2 \times 10^{-4}$  Па. Ток ионного пучка составлял 30 пА. Ускоряющее напряжение 30 кэВ. Время экспозиции в точке 1 мкс. Впоследствии на подложке из карбида кремния были вытравлены структуры в соответствии с заранее подготовленным шаблоном – рисунком. Таким образом были получены различные структуры, высота которых варьировалась от 400 до 600 нм.

После обработке ФИП образцы помещались в реактор STE ICPe68 для проведения плазменного атомного слоевого травления (PALE) приповерхностного слоя карбида кремния с целью получения углеродного наноразмерного материала, толщина которого составляет несколько монослоев атомов углерода. Данной операцией будет достигнуто практическое применение комбинированной методики в качестве технологии изготовления эмиссионных, сенсорных и чувствительных устройств, схожих по различным параметрам с изделиями на основе углеродных нанострубок и/или графена. Для этого поверхность структур была обработана в плазме комбинированных емкостных и индуктивно связанных разрядов. Режимы обработки структуры  $P_R = 2$  Па, потоки газа  $N_{Ar} = 70$  см<sup>3</sup>/мин,  $N_{SF_6} = 15$  см<sup>3</sup>/мин, мощность емкостного источника плазмы составляла  $W_{RIE} = 20$  В, мощность источника индуктивно-связанной плазмы  $W_{ICP} = 300$  В. Время травления 1 минута.

Анализ АСМ-изображений показывает, что диаметр структур составляет  $0,87 \pm 0,15$  мкм.

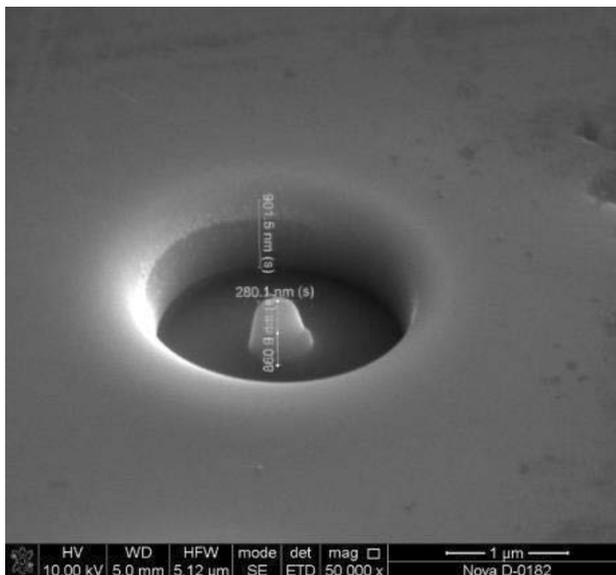


Рисунок 1. РЭМ-изображение одного из полученных элементов массива углеродных наноструктур на поверхности SiC

Структуры, полученные в ходе экспериментов, исследовали с помощью зондового микроскопа. Показано, что увеличение напряжения с 5 до 20 В приводит к увеличению тока с  $0,15 \pm 0,03$  нА до  $6,3 \pm 0,4$  нА, а увеличение электрического поля с 60 до 180 МВ/см приводит к увеличению плотности тока с  $96,32 \pm 8,81$  А/см<sup>2</sup>.

По окончании экспериментов можно сделать вывод о том, что методика ФИП позволяет ускорить процесс формирования наноэлементов за счет исключения применения фоторезистов и масок. А дополнительное применение современных технологий как например плазменного атомного слоевого травления открывает возможность получения углеродных наноматериалов с высоким соответствием заданных параметров.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11019 мк.

1. Orloff J, Swanson L W, Utlaut M 2003 Springer New York
2. Nagase M, Nakamatsu K, Matsui S, Namatsu H 2005 Japanese J. of Appl. Phys. 44(7) 5409.
3. Klimin V S, Rezvan A A, Ageev O A 2018 J. Phys.: Conf. Ser. 1124 022035
4. Amrani A, Djafari Rouhani M and Mraoufel A 2011 Appl. Nanosci. 1 59
5. Murdick D A, Wadley H N G and Zhou X W 2007 Phys. Rev. B 75 125318
6. Daweritz L and Ploog K 1994 Semicond. Sci. Tech. 9 123

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ  
КИСЛОРОДА**  
**LUMINESCENCE IN SILICON, IMPLANTED OXYGEN IONS**

Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Е.И. Шек, К.Ф. Штельмах  
N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, K.F. Shtel'makh

*Отделение твердотельной электроники, Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Политехническая ул. 26,  
Санкт-Петербург, Россия, nick@sobolev.ioffe.rssi.ru  
Ioffe Institute, 194021 Saint Petersburg, Russia*

Luminescence has been studied in silicon implanted with oxygen ions and heat treated by multi-stages annealing which are used for internal gettering in the technology of integrated circuits. It was established that the line with a wavelength of 1466 nm belongs to free oxygen precipitates. The maximum intensity of the line is observed at 40 K. A half width of the line is equal to  $\sim 10$  meV.

Развитие кремниевой оптоэлектроники нуждается в создании светодиодов (СД) на основе кремния на длину волны  $\sim 1600$  нм. Одним из перспективных путей их создания является изготовление СД с так называемой дислокационной люминесценцией [1]. Независимо от способа формирования таких структур кроме дислокаций в них образуются кислородные преципитаты (КП). Считалось, что они являются центрами безызлучательной рекомбинации, уменьшающими интенсивность излучательной рекомбинации. Недавно появились работы [2,3], в которых утверждалось, что КП могут излучать на длине волны  $\sim 1494$  нм. Однако, в реальных спектрах фотолюминесценции (ФЛ) наблюдались широкие линии, которые авторы аппроксимировали несколькими гауссовскими кривыми, и одну из них с длиной волны  $\sim 1494$  нм приписывали КП. Цель настоящей работы заключалась в поиске условий формирования узких изолированных линий КП и исследовании их ФЛ свойств.

Пластины кремния, выращенного методом Чохральского, р-типа проводимости с концентрацией кислорода  $8 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup> использовались в качестве исходных образцов. Имплантация ионов кислорода проводилась с тремя энергиями 350, 225 и 150 кэВ и обеспечивала однородное распределение кислорода на уровне  $5 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> на глубине от 0.3 до 0.8 мкм. Имплантированные и контрольные (не имплантированные) образцы отжигались в атмосфере аргона в несколько стадий (температура/время): 650°C/ 7 ч + 800°C/ 4 ч + 1000°C/ 10 ч. Эти режимы используются для внутреннего геттерирования в технологии интегральных схем [4]. После каждого отжига измерялась ФЛ, которая возбуждалась твердотельным лазером на длине волны 532 нм и регистрировалась в области длин волн 1000–1650 нм в диапазоне температур 4.2–100 К. Из всего спектра

измеренных образцов для дальнейших исследований были отобраны один имплантированный и один не имплантированный образцы, в которых присутствовала линия с длиной волны  $\sim 1466$  нм.

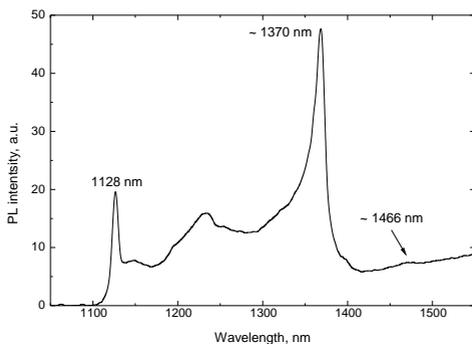


Рис.1. Спектр ФЛ при 40 К имплантированного образца после  $650^{\circ}\text{C}/7$  ч отжига.

На рис. 1 приведен спектр ФЛ при 40 К имплантированного образца после  $650^{\circ}\text{C}/7$  ч отжига. В спектре доминирует линия 1370 нм, принадлежащая {113} дефектам [5], и присутствует линия краевой (собственной) люминесценции при  $\sim 1128$  нм, которая обусловлена непрямыми зона-зонными переходами при рекомбинации свободных экситонов с участием фононов. На рис. 1 также наблюдается слабо интенсивная линия при  $\sim 1466$  нм. Можно предположить, что она принадлежит КП, поскольку хорошо известно, что в этом температурном диапазоне они начинают зарождаться [4]. Значение длины волны примерно соответствует данным [2,3].

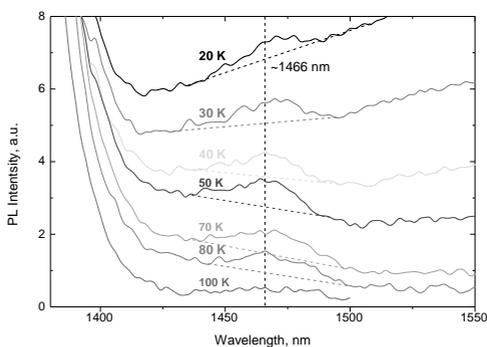


Рис. 2. Спектры ФЛ имплантированного образца после  $650^{\circ}\text{C}/7$  ч отжига при разных температурах. Цифрами указана температура измерения в К.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ в увеличенном масштабе в диапазоне температур 5-120 К, на которых хорошо видна динамика появления и исчезновения линии КП с ростом температуры. На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость интенсивности линии КП от температуры измерения. Линия появляется при 20 К, достигает максимума интенсивности при 40 К и исчезает при 80 К. Полуширина линии при температуре 40 К составляет всего 16 мЭВ.

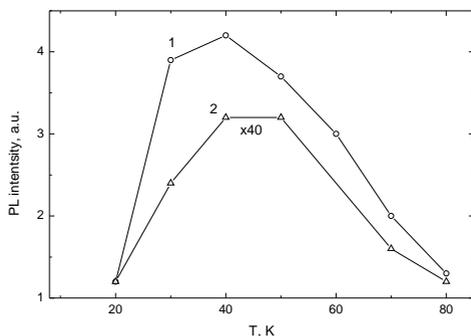


Рис. 3. Зависимости интенсивности линии КП от температуры измерения в имплантированном (1) и не имплантированном (2) образцах.

Малое значение полуширины позволяет утверждать, что исследуемая линия принадлежит одному центру. А в ранее упомянутых работах [2,3] полуширина была существенно больше, т.е., скорее всего, линии формировались с участием нескольких люминесцентных центров.

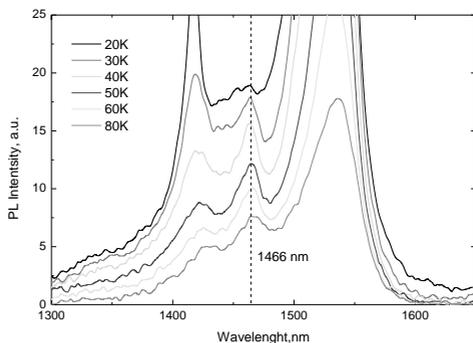


Рис. 4. Спектры ФЛ не имплантированного образца после 1000°C/ 10 ч отжига при разных температурах. Цифрами указана температура измерения в К.

На рис. 4 приведены спектры ФЛ не имплантированного образца после заключительного отжига при 1000°C в течение 10 ч. В нем доминируют 2 хорошо известные линии так называемой дислокационной люминесценции D1 (1530 нм) и D2 (1419 нм). Согласно работе [4], дислокации формируются в результате проведенного четырехстадийного отжига. Между этими двумя линиями хорошо прослеживается линия с длиной волны ~ 1466 нм.

На рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость интенсивности этой линии от температуры измерения. Она практически идентична зависимости линии КП в имплантированном образце. Как и в случае имплантированного образца полуширина линии очень узкая (8 мэВ), что является дополнительным свидетельством ее принадлежности КП. Выживание (сохранение) кислородных преципитатов после заключительного 1000°C отжига также отмечалось в [4].

Таким образом, найдены условия формирования линии с длиной волны 1466 нм, которая принадлежит свободным кислородным преципитатам. Максимальная интенсивность линии наблюдается при 40 К. Полуширина линии составляет ~ 10 мэВ.

1. Н.А.Соболев, ФТП. 44 (2010) 3.
2. S.Pizzini, M.Guzzi, E.Grilli, G.Borionetti, J. Phys.: Condens. Matter. 12 (2000) 10131.
3. S.Binetti, R.Somaschini, A.Le Donne, E.Leoni, S.Pizzini, D.Li, D.Yang, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 13247.
4. K.Bothe, R.J.Falster, J.D.Murphy, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 032107.
5. N.A.Sobolev, A.E.Kalyadin, E.I.Shek, K.F.Shtel'makh, V.I.Vdovin, A.K.Gutakovskii, L.I.Fedina, Phys. Status Solidi. A214 (2017) 1700317.

**ИЗУЧЕНИЕ ЭМИССИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CdS ПРИ  
АДСОРБЦИИ АТОМОВ Ba.**

**STUDY OF THE EMISSION AND OPTICAL PROPERTIES OF CdS UNDER THE  
ADSORPTION OF Ba ATOMS.**

Ж.Ш.Содикжанов<sup>2</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>1</sup>, З.А.Исаханов<sup>2</sup>, Р.М. Ёркулов<sup>2</sup>  
J.Sh. Sodikjanov<sup>2</sup>, B.E. Umirzakov<sup>1</sup>, Z.A. Isakhanov<sup>2</sup>, R.M.Yorkulov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,  
100095 Ташкент, Узбекистан*

<sup>2</sup>*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова. Академии  
наук Республики Узбекистан. 100125 Ташкент, Узбекистан  
za.isakhanov@gmail.com*

The effect of adsorption of Ba atoms with a thickness of  $\sim 1-12 \text{ \AA}$  ( $\theta \approx 0.5-5$  monolayers) on the emission and optical properties of CdS has been studied. It was found that the emission efficiency of the Ba layers is significantly lower than the emission efficiency of the CdS layers. It is shown that, after heating the Ba-CdS system with at  $T = 700 \text{ K}$ , intense diffusion of S occurs into the Ba film and a film is formed with an approximate composition of  $\text{Ba}_2\text{S}$ .

Монокристаллические образцы и плёнки  $\text{A}^2\text{B}^6$ , в особенности CdS и многослойные гетероструктуры на их основе широко используются в создание различных приборов микро-, нано- и оптоэлектроники, в том числе солнечной энергетики [1-4]. В настоящее время хорошо изучены влияния термообработки лазерного отжига, СВЧ-обработок, ионной и электронной бомбардировки, на структуру, состав и оптические свойства образцов  $\text{A}^2\text{B}^6$ , а также процессы взаимодиффузии атомов на границе раздела многослойных системах созданных на основе этих полупроводников. В частности, в работах [5,6] имплантацией ионов  $\text{Ba}^+$  в CdTe и CdS на их поверхности и вблизи неё получены нанокристаллы и слои типа  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Te}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{S}$ . Ранее двух и трехкомпонентные наноструктуры были получены методом ионной имплантации на поверхности Si, GaAs и  $\text{CaF}_2$ . Что касается влияние адсорбции атомов активных элементов на структуру и физические свойства полупроводниковых материалов является малоизученными. В работе [7] показано, что наличие монослойного покрытия атомов Ba увеличивает зоны выхода истинно-вторичных электронов CdTe. До настоящего времени отсутствуют достоверные сведения об изменении состава, структуры и свойства  $\text{A}^2\text{B}^6$  с поверхностной пленкой активных металлов разной толщины.

В этой работе впервые изучены влияния адсорбции атомов Ba с толщиной от 0,5 до 5 монослоев на эмиссионные и оптические свойства монокристалла CdS(111). Объектами исследования являлись поликристаллические пленки CdS n - типа с

толщиной  $\sim 1$  мкм, выращенных на поверхности SnO<sub>2</sub>-стекло, методом термического испарения в вакууме  $\sim 10^{-6}$  мм.рт.ст. Напыление атомов осуществлялись перпендикулярно к поверхности мишени при вакууме не хуже  $10^{-6}$  Па. За один монослой ( $\sim 3\text{Å}^0$ ) принимали толщина Ва при котором  $e\varphi$  уменьшалась до минимума. Исследования проводились с использованием методов дифракции быстрых электронов (ДБЭ), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Профили распределения атомов по глубине определялись методом ОЭС в сочетании с послойным травлением поверхности ионами Ag<sup>+</sup> с  $E_0 = 2$  кэВ под углом  $5 - 10^\circ$  относительно поверхности образца.

На рис. 1. приведены зависимости интенсивности оже-пиков Ва, S и, Cd от глубины для CdS с пленкой Ва толщиной  $\sim 15 \text{Å}$ . Видно, что при комнатной температуре на границе Ва-CdS не происходит заметное взаимодиффузия атомов.

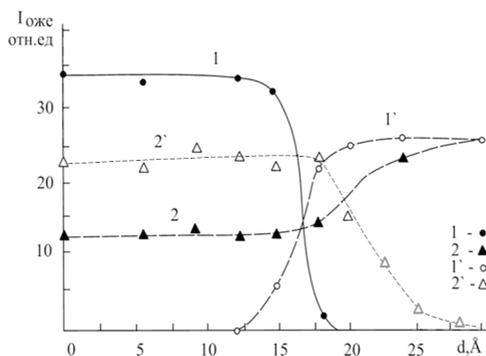


Рис.1. Зависимость интенсивности оже-пика Ва (кривые 1, 2) и S (кривые 1', 2') от  $d$  для CdS с пленкой Ва толщиной  $15 \text{Å}$  (5 монослоев): 1,1' - до прогрева, 2,2' - после прогрева при  $T=700$  К в течение 1 час.

Толщина переходного слоя составляет  $\sim 3-5 \text{Å}$  и начиная с  $d \approx 20 \text{Å}$  значение  $I_s$  практически не меняются и не отличается от токового для чистых пленок CdS. После прогрева этой системы при  $T \approx 700$  К в течение 1 час интенсивность оже-пика Ва на поверхности уменьшается приблизительно на 1,5 раза и появляется интенсивный пик S. Интенсивности оже-пиков  $I_{\text{Ва}}$  и  $I_S$  практический не меняются до глубины  $18-20 \text{Å}$ . Анализ полного спектра оже-электронов показали, что при этом образуется соединение типа Ва<sub>2</sub>S с толщиной  $d \approx 18-20 \text{Å}$ . В интервале  $d \approx 18-30 \text{Å}$   $I_{\text{Ва}}$  уменьшается до нуля (в пределах чувствительности оже-спектрометра), а  $I_S$  увеличивается до значение  $I_S$  чистой

пленки CdS. Таким образом на границе системы BaS<sub>2</sub>/CdS формируется переходной слой с толщиной ~10-12 Å. Основываясь на эти результаты мы предполагаем, что при прогреве в основном происходит диффузия атомов S в пленку Ba. В переходном слое в интервале  $d \approx 20\text{-}25 \text{ \AA}$ , по-видимому содержится соединение типа Ba-Cd-S, Cd<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> ( $X \leq 0,5$ ).

На рис. 2 приведены кривые зависимости интенсивности I проходящего света от энергии фотонов  $h\nu$  для чистого монокристалла CdS(III) и система Ba<sub>2</sub>S/CdS(III) в интервале с  $h\nu \approx 0,6\text{-}4 \text{ эВ}$ . Видно, что в случае CdS(III) резкое уменьшение I наблюдается с  $h\nu \approx 2,3\text{-}2,4 \text{ эВ}$ , а для Ba<sub>2</sub>S/CdS с  $h\nu \approx 0,9\text{-}1 \text{ эВ}$ . Экстраполяция этой части кривой к оси  $h\nu$  дает оценочного значение  $E_g$ : для CdS  $E_g \approx 2,42 \text{ эВ}$ , а для BaS<sub>2</sub> -  $E_g \approx 1,1 \text{ эВ}$ . Вследствие того, что пленка Ba<sub>2</sub>S очень тонкая через него проходит мало интенсивные излучения вплоть до 2,4 эВ.

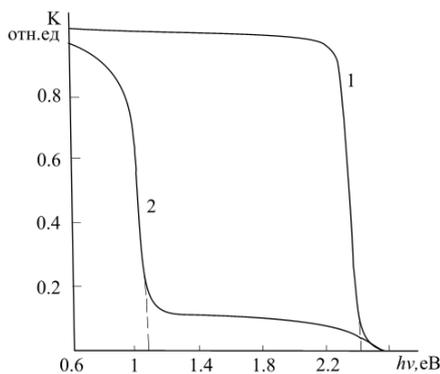


Рис.2. Зависимости интенсивностей I проходящего света от энергии фотонов  $h\nu$  для: 1-CdS; 2-CdS с пленкой Ba<sub>2</sub>S с толщиной ~20 Å.

Впервые изучена влияние адсорбции атомов Ba с толщиной ~1-12 Å ( $\theta \approx 0,5\text{-}5$  монослоев) на состав, эмиссионные и оптические свойства CdS. Увеличение значения интенсивности фототока при уменьшении  $\varphi$  объясняется увеличением глубины зоны выхода фотоэлектронов. Установлено, что эмиссионная эффективность слоев Ba значительно меньше, чем эмиссионной эффективности слоев CdS. Показано, что после прогрева системы Ba-CdS с при  $T=700 \text{ К}$  происходит интенсивная диффузия S в пленку Ba и формируется пленка с при примерном составе Ba<sub>2</sub>S.  $E_g$  этой пленки ~1,1 эВ.

[1] Г.С. Хрипунов, В.Р. Копач, А.В. Мериуц, Р.В. Кириченко, Н.В. Дейнеко, ФТП, **45** (1) С.1564 (2011).  
 [2] K.R. Murali, M. Matheline, R. John, Chalcogenide Lett, **6** (9) P.483 (2009).  
 [3] A.A. Vashchenko, V.S. Lebedev, A.G. Vitukhnovskii, R.B. Vasiliev, I.G. Samatov, JETP Lett, **96**, 113 (2012).  
 [4] C. Dang, J. Lee, C. Breen, J.S. Steckel, S. Coe-Sullivan, A. Nurmikko, Nature Nanotechnology, **7**, 335 (2012).  
 [5] З.Э.Мухторов, З.А.Исаханов, Б.Е. Умирзаков, Е.С. Эргашев, ЖТФ, **85** (12) С.146-149 (2015).  
 [6] Б.Е.Умирзаков, Д.А.Ташмухамедова, Э.А.Раббимов, Ж.Содикжанов, А.Н.Уроков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **12**, С.76-80 (2019)  
 [7] Б.Е.Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.А. Турсунов, Е.С.Эргашев, Г.Х.Аллаярова, ЖТФ, **89** (7) С.1115-1117 (2019).

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ SiO<sub>2</sub> В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ Si  
ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ O<sub>2</sub><sup>+</sup>  
OBTAINED OF SiO<sub>2</sub> LAYERS IN THE SURFACE REGION OF Si IMPLANTATION  
OF O<sub>2</sub><sup>+</sup> IONS**

Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, М.Б. Юсупжанова, А.Н. Уроков,  
С.Т. Гулямова, Ф.Ф. Рискинибоев  
D.A. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, M.B. Yusupjanova, A.N. Urokov,  
S.T. Gulyamova, F.F. Riskiniboev

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул.  
Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: [ftmet@mail.ru](mailto:ftmet@mail.ru)

The implantation of O<sub>2</sub><sup>+</sup> ions in combination with annealing in the near-surface region of Si, hidden layers of SiO<sub>2</sub> with a thickness of ~ 8 – 10 nm were obtained. The energy-band parameters of the SiO<sub>2</sub> layers have been determined. The band gap of SiO<sub>2</sub> was ~ 8 eV.

Интерес к получению и изучению свойств наноразмерных структур на поверхности и приповерхностных слоях материалов различной природы в первую очередь обусловлен тем, что физико-химические свойства таких объектов существенно отличаются от свойств макрообъектов [1 – 3]. Например, в нанокластерах металлов Ti, W, FeNi наблюдаются несвойственная для металлов фотопроводимость, аномальная электропроводность, аномально высокие значения диэлектрической проницаемости. Известно, что с размерами нанокластеров существенно изменяются температура плавления, электронная структура и другие физические свойства. Интерес к процессам взаимодействия металла на межфазной границе с кремнием определяется в значительной степени необходимостью формирования в приборных структурах омических или барьерных контактов, в том числе при использовании самосовмещенного процесса SALICIDE (Self-Aligned-siLICIDE).

В последнее время большое внимание уделяется вопросам получения наноструктурированных композиционных покрытий для целей нанокатализа, хемовольтаики, микро- и нанoeлектроники, медицины и т.д. Одним из наиболее известных и доступных методов является ионная бомбардировка и термический отжиг

сверхтонких пленок, нанесенных на подложку [4 – 8]. Однако до сих пор закономерности формирования наноразмерных слоев в приповерхностной области материалов различной природы является малоизученным.

Целью данной работы является получение скрытых нанослоев  $\text{SiO}_2$  в приповерхностной области Si и изучение их состава, структуры и параметров энергетических зон.

Для получения скрытых слоев  $\text{SiO}_2$  в приповерхностной области Si образцы Si, имплантировались ионами  $\text{O}_2^+$  с  $E_0 \geq 10$  кэВ. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности оже-пика O (508 эВ) от глубины для Si, имплантированного ионами  $\text{O}_2^+$  с  $E_0 = 30$  кэВ при  $D = D_{\text{нас.}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$  до и после прогрева при  $T = 850$  К. Видно, что эти кривые, проходят через максимум, которые располагаются на глубине 15 – 20 нм. После прогрева  $I_0$  в области максимума существенно увеличивается, а полуширина кривой  $I_0(n)$  уменьшается и составляет  $\sim 8 - 10$  нм. Анализ показал, что в области  $h = 14 - 22 \text{ \AA}$  концентрация кислорода составляет 65 – 70 ат.%, т.е. образуется слой с приблизительным составом  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, формируется система типа Si –  $\text{SiO}_2$  – Si.

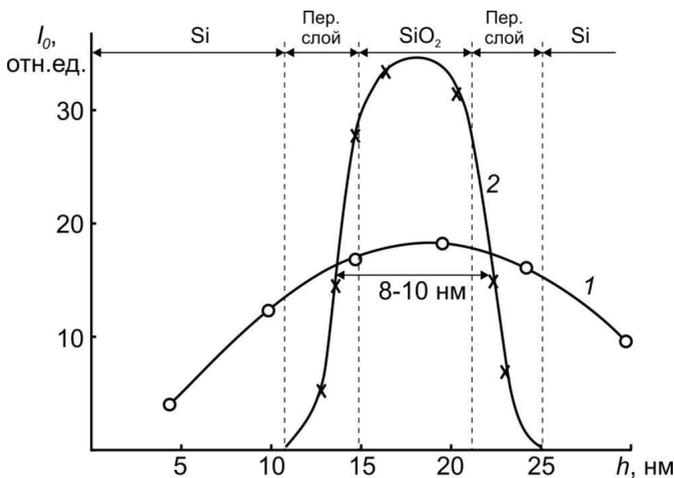


Рис. 1. Изменение интенсивности оже-пика O по глубине для Si, имплантированного ионами  $\text{O}_2^+$  с  $E_0 = 30$  кэВ: 1 – до отжига, 2 – после отжига при  $T = 900$  К в течении 30 мин.

Между слоями Si –  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  – Si образуются переходные слои с толщиной 4 – 5 нм. С использованием методов УФЭС и УОМЭ нами определены параметры зон чистого Si и нанопленки  $\text{SiO}_2$ . Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , положение потолка валентной зоны

$E_v$ , уровня Ферми  $E_F$  и дно зоны проводимости  $E_c$  относительно уровня вакуума. Результаты представлены в таблице.

Таблица

Зонно-энергетические параметры Si (111) и пленки SiO<sub>2</sub>/Si с толщиной 10 Å

Образец	$E_g$ , эВ	$E_F$ , эВ	$E_v$ , эВ	$E_c$ , эВ
Si (111)	1,1	3,9	5,1	4,0
SiO <sub>2</sub> , $\theta = 10^\circ$	8,0	5,1	9,1	1,1

На основе данных рис. 1 и таблицы построена зонно-энергетическая диаграмма нанопленочной системы Si – SiO<sub>2</sub> – Si (рис. 2). В переходном слое концентрация кислорода изменяется в пределах от 65 – 70 ат.% до 0. Можно полагать, что в этих слоях значение  $E_g$  изменяется в пределах от ~ 1,1 эВ до ~ 8,0 эВ.

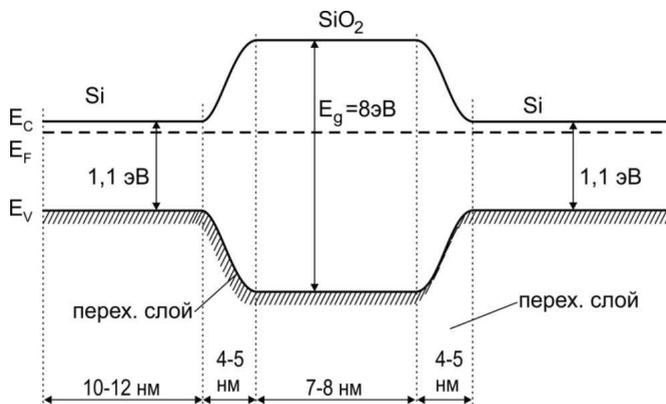


Рис. 2. Энергетическая диаграмма наносистемы Si – SiO<sub>2</sub> – Si.

- [1] Nekrashevich S.S., Gritsenko V.A. J. Appl. Phys. 110, 114103 (2011).
- [2] Рудаков В.И., Денисенко Ю.И., Наумов В.В., Симакин С.Г. // Письма в ЖТФ. 37 (2011) 36.
- [3] Wacquant F., Regnier C., Basco M.-T. et al. // Eds F. Roozeboom et al. The Electrochem. Soc. 2003. P. 191.
- [4] Facsko S., Dekorsy T., Koerdт C., Trappe C., Kurz Hi,- Vogt A., Hartnagel' Hi // Science. 285 (1999) 1551.
- [5] Ташмухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 12 (2016) 89.
- [6] Умиразков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Курбанов Х.Х. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 7 (2011) 91.
- [7] Умиразков Б.Е., Нормурадов М.Т., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К. Наноматериалы и перспективы их применения. Ташкент: MERIYUS, 2008. 256 с.
- [8] Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Muradkabilov D.M., Boltaev K.K. // Technical Physics. 58 (2013) 841.

**ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ АТОМОВ Ва НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
МОНОКРИСТАЛЛОВ CdS  
INFLUENCE OF ADSORPTION OF Ba ATOMS ON THE ELECTRONIC  
PROPERTIES OF CdS MONOCRYSTALS**

Д.А. Ташмухамедова<sup>1</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>1</sup>, А.А. Абдувайитов<sup>1</sup>, Х.Х. Болтаев<sup>1</sup>,  
Ж.Ш.Содикжанов<sup>2</sup>, С.Х. Одилов<sup>1</sup>  
D.A. Tashmukhamedova<sup>1</sup>, B.E. Umirzakov<sup>1</sup>, A.A. Abduvaitov<sup>1</sup>, X.X. Boltaev<sup>1</sup>,  
J.Sh. Sodikjanov<sup>2</sup>, S.X. Odilov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,  
100095 Ташкент, Узбекистан*

<sup>2</sup>*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова. Академии  
наук Республики Узбекиста. 100125 Ташкент, Узбекистан*

[ftmet@mail.ru](mailto:ftmet@mail.ru)

The composition, emission and optical properties of CdS single crystals with a Ba surface film with a thickness of 0.5 to 5 monolayers have been studied. It is shown that at room temperature there is no noticeable interdiffusion of atoms at the Ba-CdS interface. It was found that  $E_g \approx 2.42$  eV for CdS, and  $E_g \approx 1.1$  eV for BaS<sub>2</sub>.

Бинарные полупроводники типа CdS, CdTe, ZnS широко используются при создании различных элементов лазеров, фотоприемников, солнечных элементов и имеют перспективы при разработке приборов опто- и наноэлектроники. В настоящее время хорошо изучено влияние лазерного отжига, прогрева, электронной бомбардировки и бомбардировки ионами  $O_2^+$  на оптические свойства пленок CdS [1 – 5]. В частности, в работах [4, 5] имплантацией ионов Ва<sup>+</sup> в CdTe и CdS на их поверхности и вблизи неё получены нанокристаллы и слои типа Cd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Te и Cd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>S. В работе [6] показано, что наличие монослойного покрытия атомов Ва увеличивает зону выхода истинно-вторичных электронов CdTe. Эти исследования проводились для пленок Ва с толщиной  $\theta \leq 1$  монослоя. До настоящего времени отсутствуют достоверные сведения об изменении состава, структуры и свойств А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> с поверхностной пленкой активных металлов разной толщины.

В данной работе впервые изучено влияние адсорбции атомов Ва с толщиной от 0.5 до 5 монослоев на электронные свойства монокристалла CdS(111).

Объектами исследования являлись монокристаллические образцы CdS(111) n-типа с толщиной  $\sim 1$  мм. Напыление атомов Ва осуществлялись перпендикулярно поверхности мишени при вакууме не хуже  $10^{-6}$  Па. За один монослой ( $\sim 3$  Å) принимали толщину Ва при которой  $e\varphi$  уменьшалась до минимума. Исследования проводились с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и метод измерения изменения интенсивности проходящего света через образец. Профили распределения атомов по глубине  $d$  определялись методом ОЭС в сочетании с послойным травлением поверхности ионами  $Ag^+$  с  $E_0 = 2$  keV под углом  $5 - 10^\circ$  относительно поверхности образца.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента пропускания света  $K$  от энергии фотонов  $h\nu$  для подложки ( $SnO_2$ -стекло) и пленки CdS.

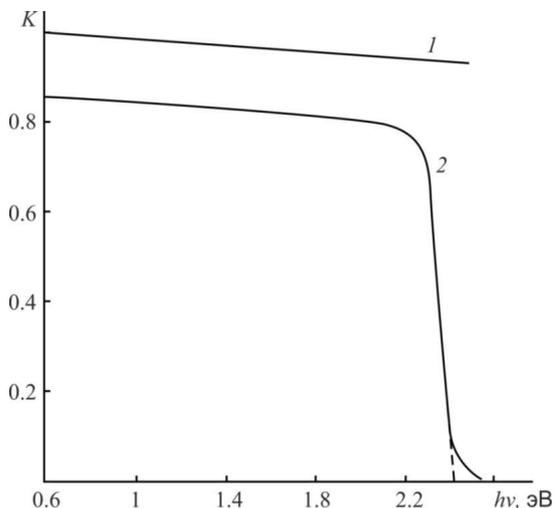


Рис. 1. Зависимости коэффициента пропускания света  $K$  от энергии фотонов для подложки ( $SnO_2$ ) и подложки с пленкой CdS с толщиной  $\sim 1$  мкм.

Для удобства за  $K = 1$  взято значение  $K$  для чистой подложки.  $K$  определялось по отношению интенсивности проходящего света к интенсивности падающего света.  $K$  подложки в интервале  $h\nu = 0,6 - 3$  эВ практически не меняется. В случае подложки с пленкой CdS значение  $K$  в области  $h\nu$  от  $\sim 0,6$  до  $\sim 2,2$  эВ заметно не меняется и составляет  $\sim 0,85 - 0,9$ . Начиная с  $\sim 2,3$  эВ резко уменьшается до нуля. Экстраполяция

этой части кривой к оси  $h\nu$  равна 2,42 эВ, что дает оценочные значения  $E_g$  пленки CdS. В случае CdS (111) значение  $E_g$  составляла 2,98 эВ.

На рис. 2 приведены кривые зависимости интенсивности  $I$  проходящего света от энергии фотонов  $h\nu$  для чистого монокристалла CdS(111) и системы Ba<sub>2</sub>S/CdS(111) в интервале с  $h\nu \approx 0.6-4$  eV. Видно, что в случае CdS(111) резкое уменьшение  $I$  наблюдается с  $h\nu \approx 2.3 - 2.4$  eV, а для Ba<sub>2</sub>S/CdS с  $h\nu \approx 0.9 - 1$  eV. Экстраполяция этой части кривой к оси  $h\nu$  дает оценочное значение  $E_g$ : для CdS  $E_g \approx 2.42$  eV, а для Ba<sub>2</sub>S –  $E_g \approx 1.1$  eV. Вследствие того, что пленка Ba<sub>2</sub>S очень тонкая через него проходят мало интенсивные излучения вплоть до 2.4 eV.

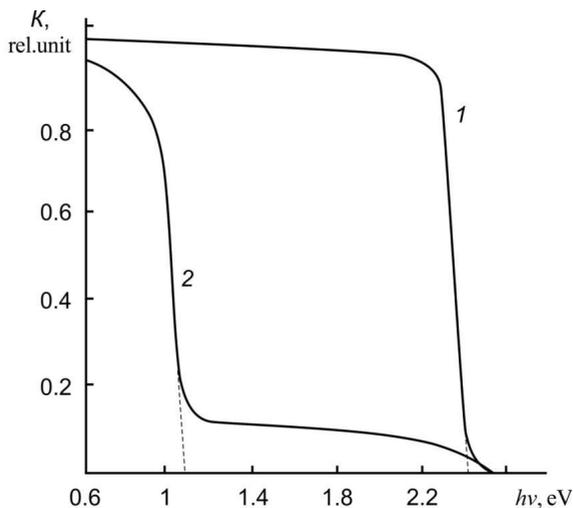


Рис. 2. Зависимости интенсивностей  $I$  проходящего света от энергии фотонов  $h\nu$  для: 1-CdS; 2-CdS с пленкой Ba<sub>2</sub>S с толщиной  $\sim 20$  Å.

- [1] Д.М. Седракян, П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян, ЖТФ 85 (5), 94 (2015).
- [2] А.С. Ворох, С.З. Назарова, Н.С. Кожевникова, ФТТ 54 (6), 1228 (2012).
- [3] Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K.T.R. Reddy, D. Mangalaraj, K. Kim, J. Yi, J. Phys. D: Appl. Phys 40, 3683 (2007).
- [4] Ё.С. Эргашов, Д.А. Ташмухамедова, Ф.Г. Джурабекова, Б.Е. Умирзаков, Известия РАН. Серия Физическая, 80 (2), 162 (2016).
- [5] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Э.А. Раббимов, Ж. Содикжанов, А.Н. Уроков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 12, 76 (2019).
- [6] Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, М.А. Турсунов, Ё.С. Эргашов, Г.Х. Аллярова, ЖТФ, 89 (7), 1115 (2019).

## NITRIDES vs OXIDES: ION-INDUCED DAMAGE FORMATION in GaN and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>1</sup>A.I. Titov, <sup>1</sup>K.V. Karabeshkin, <sup>1</sup>P.A. Karasev, <sup>1</sup>A.I. Struchkov, <sup>2</sup>A.I. Pechnikov,  
<sup>2</sup>V.I. Nikolaev, <sup>3</sup>A. Azarov, <sup>4</sup>D.S. Gogova,

<sup>1</sup>*Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Perfect Crystals LLC, St Petersburg 194064, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Centre for Materials Science and Nanotechnology, University of Oslo, Norway*

<sup>4</sup>*Central Lab of Solar Energy at the Bulgarian Academy of Sciences, 1784 Sofia, Bulgaria*

*e-mail: [andrei.titov@rphf.spbstu.ru](mailto:andrei.titov@rphf.spbstu.ru)*

Gallium nitride and gallium oxide are wide and ultra-wide bandgap semiconductors with bandgaps of approximately 3.4 (GaN) and 4.8-5.3 eV (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), depending on crystal structure. An incentive to study these materials has been aroused by their unique properties and number of promising applications [1-5]. Indeed, GaN has become the third major semiconductor in technology after Si and GaAs. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can occur in five different polymorphs:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , and  $\epsilon$ . The monoclinic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most thermodynamically stable phase and has a bandgap energy of ~ 4.85 eV. In contrast to GaN, research on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is still at the initial stage. Due to its ultrawide bandgap and extremely high break-down field value (~8 MV/cm) gallium oxide is considered as the most promising candidate for the next generation power electronics as well as for solar blind UV photodetectors and also sensors. Corundum  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a metastable polymorph with a bandgap energy of 5.1–5.3 eV that is very attractive for solar-blind optoelectronic applications.

Ion implantation is now a standard technique for materials modification and electronic device processing. However, the ion irradiation of semiconductors is always accompanied by formation of radiation defects, which can dramatically affect the irradiated layer properties. Therefore, a deep understanding of the processes underlying radiation defect formation and evolution is urgently needed for electronic device fabrication, development of new devices and expanding their functionality.

The accumulation and evolution of structural disorder during the implantation of accelerated heavy and medium-mass ions are studied in more or less detail for gallium nitride [5,7,8]. In its turn, the data on defect formation in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during irradiation with similar ions are very limited and the entire main results concern only the most stable beta phase [9, 10]. To

our knowledge, there are no publications on damage formation in alpha gallium oxide by such ion irradiation at all. At the same time, these data are urgently needed.

The aim of this presentation is to compare the damage accumulation in all these three semiconductors by 40 keV P ion irradiation at room temperature.

All epi-layers have been grown on *c*-plane sapphire substrates, GaN by MOCVD, corundum  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hot-wall HVPE reactor [11]. Monoclinic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was commercial specimen cut from single crystal edge-defined film-fed grown by Tamura Corporation. Samples have been irradiated using 500 kV HVEE implanter by 40 keV P<sup>+</sup> ions in a wide dose range. All the implants were carried out at room temperature (RT) and at 7° off the channeling directions. The ion fluxes were close to each other and equal to  $1.9 \times 10^{12}$  and  $1.51 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> for GaN, and  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> targets, respectively. In order to compare the irradiation effects in these three materials the ion doses were normalized to the average number of displacements per atom (DPA). Values of DPA were calculated using TRIM code (version SRIM 2013) [12] with effective threshold energies for atomic displacements of 25 eV for all Ga, O and N sub-lattices. Consequently, 1 DPA is equal to  $5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> for gallium nitride and  $6.3 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> for *beta* – gallium oxide.

Implantation-produced disorder was measured by Rutherford backscattering/channeling (RBS/C) spectrometry with 0.7 MeV <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> ions incident along the channeling direction and backscattered to 103°. The effective number of scattering centers (referred to below as “relative disorder”) was deduced from RBS/C spectra using one of the conventional algorithms [13].

Figure 1 shows the depth distributions of relative disorder produced in GaN and  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by 40 keV P ions implanted to the doses resulting in roughly the same values of disorder maxima in the bulk. These doses were low enough to prevent formation of high defect concentrations in the materials and, accordingly, effects of the disorder saturation are negligible. The TRIM calculated vacancy generation functions in both polymorphs of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are also drawn in the Fig. 1. It should be noted that according to the TRIM simulations the generation functions in GaN and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are almost identical (the difference is ~ 5%).

It is clearly seen that defect-depth distributions of all three materials show similar main features: all the disorder profiles are bimodal with the distinct bulk defect peak (BDP) and surface disordered layer (SDL). However, both ratio of SDL to BDP heights on defect-depth distributions, as well as the kinetics of disorder accumulation with dose increase is significantly different in GaN and both Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs.

The first that attracts attention is a great difference in the rate of accumulation of stable radiation damage in these semiconductors. Indeed, as follows from the Fig. 1, the doses required for the relative disorder in the BDP to be between 0.1 and 0.2 are about an order of magnitude higher for GaN and  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than that for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is also seen from this figure that there is quite a big difference in surface disordered layer formation rates. SDL to BDP height ratio is smallest in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as compared to that of gallium nitride and *alpha*-oxide. Thus, it can be concluded that the radiation resistance of GaN and  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is about an order of magnitude higher than that for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

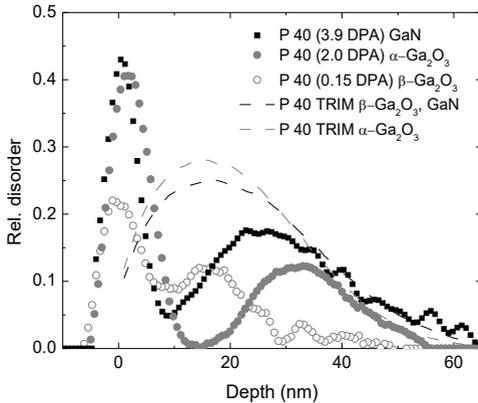


Figure 1. Relative disorder vs. depth for GaN, and  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> targets. Vacancy generation functions are shown in arbitrary units by dashed lines. See inset for details.

Another important finding is that the BDP maxima positions are quite different for the semiconductors under consideration (see Fig. 1). The depth of BDP for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiation coincides with depth of the primary defect generation function. In the case of phosphorus implantation into GaN, BDP is shifted remarkably deeper. Actually, it appears at the depth close to the maximum of nuclear energy deposition at very small doses and moves deep into the bulk with the dose increase [5, 14]. BDP maximum is situated even deeper in the case of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bombardment. To a certain extent, this is surprising since the primary displacements generation maxima are located at approximately the same depth for all three semiconductor materials. Perhaps this can partly be explained by the fact that the doses to achieve identical value of damage differ from each other.

In conclusion, the damage accumulation in three gallium compounds:  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GaN during P ion irradiation at room temperature was experimentally studied and compared. The main differences in the radiation accumulation of structural defects in these semiconductors are revealed. In particular, we conclude that GaN and  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are much more radiation resistant when irradiated with ions of medium masses than  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Jiaye Zhang, Jueli Shi, Dong-Chen Qi, Lang Chen, Kelvin H. L. Zhan, *APL Mater.* **8** (2020)020906.
2. S. J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, Jihyun Kim, *J. Appl. Phys.* **124**, 220901 (2018).
3. S. J. Pearton, F. Ren, E. Patrick, M. E. Law and A.Y. Polyakov /*ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5** (2016) Q35.
4. E. Ahmadi, and Y.Oshima, *J. Appl. Phys.* 126 (2019)160901.
5. S.O. Kucheyev, A.Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, T.M. Kuchumova, *J. Phys. D* 42 (2009) 085309.
6. S O Kucheyev, J S Williams and S J Pearton, *Mater. Sci. Eng. R* 33(2001) 51.
7. E. Wendler, A Kamarou, E Alves, K Gaertner, and W Wesch, *NIMB* **206** (2003)1028.
8. F. Gloux, T Wojtowicz, P Ruterana, K Lorenz, and E Alves *J. Appl. Phys.*100,(2006) 073520.
9. K. Lorenz, M. Peres, M. Felizardo et al., *Proc. of SPIE.* Vol 8987, 89870M-1(2014).
10. E. Wendler, E Treiber, J Baldauf, S Wolf, C Ronning, *NIM B*379 (2016)85.
11. A. I. Pechnikov, S. I. Stepanov, A. V. Chikiryaka, M. P. Scheglov, M. A. Odnobludov, and V. I. Nikolaev, *Semiconductors* **53**, 780 (2019).
12. SRIM-2013 software package, <http://www.srim.org>
13. K. Schmid, *Radiat. Eff.* 17(1973)201.
14. A.I. Titov, P.A. Karaseov, A.Yu. Kataev, A.Yu. Azarov, S.O. Kucheyev, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sec. B*, B 277 (2012) 80.

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОГО СВЕТОИЗЛУЧАЮЩЕГО ДИОДА  
APPLICATION OF ION IMPLANTATION TO CREATE A MAGNETICALLY  
CONTROLLED LIGHT-EMITTING DIODE**

А.В. Здоровейщев<sup>1</sup>, М.В. Ведь<sup>1</sup>, Ю.А. Данилов<sup>1</sup>, П.Б. Демина<sup>1</sup>, М.В. Дорохин<sup>1</sup>, Ю.А.  
Дудин<sup>1</sup>, Д.А.Здоровейщев<sup>1</sup>, А.В. Кудрин<sup>1</sup>, В.Е. Котомина<sup>1</sup>, Ю.М. Кузнецов<sup>1</sup>  
A.V. Zdoroveyshchev<sup>1</sup>, M.V. Ved<sup>1</sup>, Yu.A. Danilov<sup>1</sup>, P.B. Demina<sup>1</sup>, M.V. Dorokhin<sup>1</sup>, Yu.A.  
Dudin<sup>1</sup>, D.A. Zdoroveyshchev<sup>1</sup>, A.V. Kudrin<sup>1</sup>, V.E. Kotomina<sup>1</sup>, Yu.M. Kuznetsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Проспект Гагарина 23, корп.3, Нижний Новгород,  
Россия, [zdorovei@nifti.unn.ru](mailto:zdorovei@nifti.unn.ru)

A magnetic switch consisting of integrated magnetoresistive element and light-emitting diode has been developed and investigated. The device is a LED based on an InGaAs/GaAs quantum well heterostructure with a Schottky contact connected in series with a spin valve consisting of Cr/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>/Cu/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> layers. It is shown that even with a relatively small amplitude of modulation of the magnetoresistance (about 1.5%), a 100% change in intensity is possible when selecting the optimal operating mode of the diode.

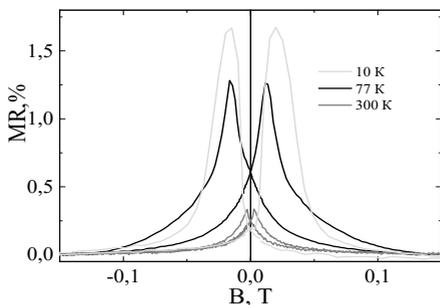
Создание светоизлучающих приборов с возможностью управления интенсивностью электролюминесценции за счёт приложения внешнего магнитного поля является актуальной задачей спинтроники. Одним из вариантов создания такого прибора является технологическое объединение магниторезистивного элемента (спинового клапана) и светоизлучающего диода. В настоящей работе нами предложен вариант конструкции такого светодиода и приведены экспериментальные исследования его характеристик.

Формирование светодиода выполнено в несколько технологических этапов. На первом этапе методом газофазной эпитаксии выращивалась полупроводниковая часть прибора, которая представляла собой светоизлучающую гетероструктуру с квантовой ямой InGaAs/GaAs. Потом методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) в вакууме формировались тонкие (толщина ≈20нм) золотые контакты Шоттки. Затем с использованием ускорителя ИЛУ-3 производилась имплантация ионов He<sup>++</sup> с энергией 80 кэВ и дозой 10<sup>13</sup>-10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>[1]. Согласно моделированию воздействию подвергался

приповерхностный слой толщиной  $\approx 0.5$  мкм. Далее методом ЭЛИ в вакууме поверх облученной ионами области наносился слой диэлектрика  $Al_2O_3$ , необходимый для предотвращения диффузии магнитных материалов в полупроводниковую структуру [2]. На следующем этапе формирования комбинированного прибора методом ЭЛИ в вакууме поверх изолированной области наносился магниторезистивный элемент, который состоит из буферного слоя хрома, двух ферромагнитных слоёв из сплава кобальта и железа, и немагнитной прослойки меди [3]. Магниторезистивный элемент электрически соединялся с контактом Шоттки.

Ионная имплантация применялась для электрической развязки диодной и магниторезистивной частей прибора. Ионы  $He^{++}$  создают точечные дефекты, повышающие электрическое сопротивление, что необходимо для предотвращения растекания тока в полупроводниковой гетероструктуре, и при правильно подобранной дозе незначительно ухудшают морфологию поверхности, что важно для технологического согласования высот контакта Шоттки и магниторезистивного элемента.

На рисунке 1 представлены магнитополевые зависимости сопротивления комбинированного прибора. Измерения сопротивления выполнялись при прямом



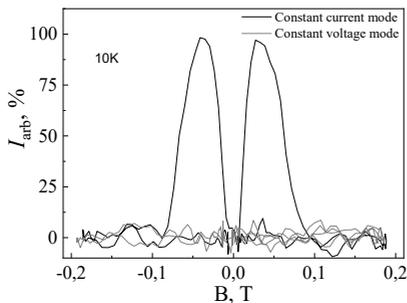
**Рисунок 1.** Магнитополевые зависимости сопротивления для комбинированного прибора.

составила 1,5% при температуре 10 К. С ростом температуры величина эффекта уменьшалась и при температуре 300 К не превышала 0,3%.

Изменение сопротивления магниторезистивного контактного слоя приводит к модуляции интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) структуры. На рисунке 2 представлена магнитополевая зависимость относительной интенсивности электролюминесценции прибора. Отметим, что при токе, равном 45,8 мА, имеет место

смещении диода (напряжение 3 В), которое соответствует полному спрямлению потенциального барьера. Вид кривых статического магнетосопротивления был подобен магнитополевым зависимостям сопротивления отдельного магниторезистивного элемента. Амплитуда изменения сопротивления в магнитном поле для комбинированного прибора

работа структуры в ключевом режиме: в магнитном поле  $\pm 30$  мТл относительная интенсивность принимает максимальные значения; в нулевом магнитном поле, а также в поле выше 100 мТл равна нулю. При измерении ЭЛ в режиме постоянного



**Рисунок 2.** Магнитополевые зависимости интенсивности ЭЛ комбинированной структуры в режимах постоянного напряжения (3,5 В) и постоянного тока (46 мА).

тока. Следовательно, магниторезистивный элемент не только управляет сопротивлением устройства, но и изменяет механизм переноса тока. Это принципиально отличает наш результат от аналогов, рассмотренных в работах [4,5]. В частности, можно установить режим, в котором внешнее магнитное поле "включает" светодиод.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 18-29-19137мк, 20-38-70063-Стабильность, 20-02-00830а, 20-32-90032-Аспиранты), гранта Президента РФ (МК-445.220.2), фонда РНФ (проект № 21-79-20186), гос.задания (проект 075-03-2020-191/5).

[1] J.P. de Souza, I. Danilov, H. Boudinov, Appl. Phys. Lett., 68 (1996), 535.  
 [2] Бобров А.И., Данилов Ю.А., Дорохин М.В., Здоровейцев А.В., Малехонова Н.В., Малышева Е.И., Павлов Д.А., Сайед С., Поверхность, № 7 (2015), 57.  
 [3] Н.С. Банникова, Дисс. к.ф.-м.н. Екатеринбург, 2016.  
 [4] I. Appelbaum, K.J. Russel, D.J. Monsma, V. Narayanamurti, C. M. Marcus, M. P. Hanson and A. C. Gossard, Appl. Phys. Lett., 83 (2003), 4571.  
 [5] D. Saha, D. Basu, P. Bhattacharya, Appl.Phys.Lett., 93 (2008), 194104.



*Секция 4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах*

*Section 4. Ion-assisted processes in nanostructures and thin films*



# Frenkel pairs versus secondary defects balance in ion irradiated semiconducting oxides

J. Borgersen,<sup>1</sup> Y.K. Frodason,<sup>1</sup> R. Karsthof,<sup>1</sup> L. Vines,<sup>1</sup> H. von Wenckstern,<sup>1,2</sup>

M. Grundmann,<sup>2</sup> M. Allen,<sup>3</sup> J. Zúñiga-Pérez,<sup>4</sup> K.M. Johansen<sup>1</sup> and A.Yu. Kuznetsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Oslo, Centre for Materials Science and Nanotechnology, Oslo, Norway

<sup>2</sup>Felix Bloch Institute for Solid State Physics, Universität Leipzig, Germany

<sup>3</sup>Dept of Electrical and Computer Engineering, University of Canterbury, New Zealand

<sup>4</sup>Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA), CNRS, France

Corresponding author: andrej.kuznetsov@fys.uio.no

Intrinsic point defects and their complexes are of paramount importance for functionalization of materials [1]. In semiconductors, the defect formation energy depends on the charge state, in its turn affected by the Fermi level ( $E_F$ ) [2]. Moreover, the charge state of the defects determines the energy position of the corresponding carrier traps in the band gap [2]. In return, changing intrinsic defect contents results in the  $E_F$ -shifts and, eventually,  $E_F$ -pinning, as predicted theoretically [3-5]. These phenomena arrest significant attention in semiconducting oxides, since intrinsic defects play prominent donor/acceptor roles in these materials.

Studying defects under irradiation has a long tradition; if the sample is irradiated at low enough temperatures and the measurements performed in-situ, direct signatures of the Frenkel pairs, i.e. vacancies and self-interstitials, are measurable [6]. Spectroscopic measurements are, of course, preferable, but not always practically possible. Specifically, studying the phenomena in a wide  $E_F$ -range, i.e. from highly resistive to highly conductive material, sets severe limitations for the applicability of the spectroscopic techniques. Alternatively, in-situ resistance measurements are possible, and collecting resistance data at low temperatures as a function of the irradiation dose has recently unveiled interesting correlations [7-9].

In the present contribution, we summarize the data of 50K in-situ resistance measurements as a function of the irradiation dose in systematically selected oxide samples [8-9] as shown in Fig.1. Notably, all irradiations were performed using 3MeV  $\text{Si}^{2+}$  ions so that the ballistic production rate for the Frenkel pairs was comparable in all samples (for simplicity, the same displacement energy, 15 eV, was used for all elements in ballistic simulations). The samples were in form of crystalline thin films grown on sapphire substrates, so that the projected range of the ions was well within the substrate for these samples. The resistance evolution in Fig.1 demonstrates systematic trends, interpreted in terms of the  $E_F$ -governed point defect balance, consistently with theoretical predictions [3-5, 8, 10].

More specifically, the data in Fig.1 were explained considering the formation of isolated Frenkel pairs and

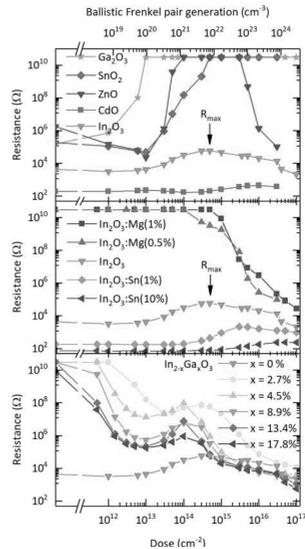


Fig.1. Resistance evolution as a function of the 3MeV  $\text{Si}^{2+}$  ion irradiation dose at 50 K for several systematically selected groups of samples: (a) comparing different oxides, (b) varying initial  $E_F$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$ , and (c) investigating the alloy effect in the  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  system. The upper scale plots total Frenkel pair generation as calculated from a ballistic model. The flat high-resistivity segments of the data correspond to the out-of-sensitivity range for our equipment.

secondary defects at low- and high dose ranges, respectively. As an example, we discuss the resistance evolution trend for the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  below, while similar explanation scenarios hold for other samples too. Indeed, the non-monotonic resistance trend suggests a sub-division for the low- and high dose ranges, see the data for the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  sample in Fig.1. It is reasonable to assume that for low doses the irradiation induce Frenkel pairs - vacancies and self-interstitials in both In- and O-sublattices, i.e. in the form of  $V_{\text{In}}/\text{In}_i$  and  $V_{\text{O}}/\text{O}_i$ , respectively; as such, the low temperature and low Frenkel pair concentration prevent the secondary defect complexes buildup. In contrast, for high doses, the buildup of secondary defects, e.g. antisites in In- and O-sublattices (i.e.  $\text{In}_{\text{O}}$  and  $\text{O}_{\text{In}}$ ) and larger complexes is plausible, because of increasing defect concentration.

Fig.2 guides through a more quantitative analysis accounting for multiple charge contributions from each of the Frenkel pair configurations. In theory, if no other type of defects (except those in Fig.2(b)) are introduced,  $E_{\text{F}}$  might be pinned at  $V_{\text{O}}(0/+)$  position, since after reaching this level the total charge of the Frenkel pairs generated in both sublattices is zero. In correlation with this prediction, we observe a characteristic “turning point” in Fig.1, labelled as  $R_{\text{max}}$ ; however,  $E_{\text{F}}$  does not remain pinned. Indeed, keeping the  $E_{\text{F}}$ -level pinned would result in a constant resistance; however, further dose

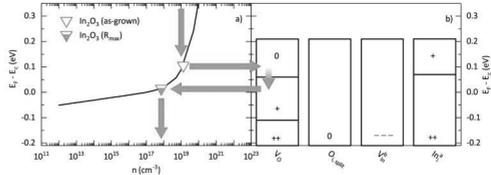


Fig.2. Guidance for quantitative explanations of the low dose data for the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  sample in Fig.1. Panel (a) plots  $E_{\text{F}}$  as a function of the carrier concentration ( $n$ ) for  $\text{In}_2\text{O}_3$  at 50 K (solid line) and sets two characteristic data points (symbols) for  $n$ , as converted from the resistance data in Fig.1. Panel (b) shows the band gap positions for the Frenkel pairs in different charge states in  $\text{In}_2\text{O}_3$  as calculated in Ref.10. The arrows interconnect panels (a) and (b), in particular explaining the turning point for the resistance evolution ( $R_{\text{max}}$ ) for the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$ , because at that  $E_{\text{F}}$  the total charge of the Frenkel pairs generated in both sublattices is zero. Notably, the resistance to carrier concentration conversion was done accounting for the low temperature carrier mobility measurements before and after the irradiation. The high dose part of the data were explained applying a similar “charge counting” approach for the antisites.

accumulation leads to the resistance decrease for the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  sample in Fig.1; which was explained in terms of the charges induced by the antisites. By comparing the number of newly generated carriers (corresponding to the  $R_{\text{max}}$  in Fig.1) and the ballistic Frenkel pair generation, we estimated the efficiency of the dynamic annealing for the Frenkel pairs in  $\text{In}_2\text{O}_3$  too.

In conclusion, we made consistent interpretations of the Frenkel pairs versus secondary defects balance in ion irradiated semiconducting oxides systematically varying the oxide parameters. The present data may be of practical use in a variety of device applications requiring predictions of the oxides radiation tolerance. In a more general perspective, the present methodology may be highly valuable to benchmark the defect simulation data in variety of semiconductors.

[1] Defects in Functional Materials (Eds: F. C.-C. Ling, S. Zhou, and A.Yu. Kuznetsov), World Scientific, 2020.  
 [2] M.D. McCluskey and E.E. Haller, Dopants and Defect in Semiconductors. CRC Press, 2nd ed., 2018.  
 [3] C.G. Van de Walle and J. Neugebauer, Nature 423 626(2003)  
 [4] A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 83 57(2003)  
 [5] P.D.King, T.D.Veal, D.J.Payne, A. Bourlange, R.G.Egdell, C.F.McConville, Phys.Rev.Lett. 101 116808(2008)  
 [6] G. D. Watkins, “EPR studies of lattice defects in semiconductors,” in Defects and their structure in nonmetallic solids (B. Henderson, ed.), ch. 7, pp. 203–220, Springer US, 1976.  
 [7] L.Vines, C.Bhoodoo, H. von Wenckstern, M. Grundmann, J. of Physics: Condensed Matter, 30, 25502(2018).  
 [8] J. Borgersen, et al, Journal of Physics: Condensed Matter, 32, 415704(2020)  
 [9] J. Borgersen, et al, manuscript in preparation  
 [10] I. Chatratin, F. P. Sabino, P. Reuchan, S. Limpijumong, J. B. Varley, C. G. Van de Walle, and A. Janotti, Phys. Rev. Materials, 3, 074604(2019).

## RADIATION SENSORS BASED ON GAN MICROWIRES

K. Lorenz<sup>\*#§</sup>, D. Verheij<sup>\*#§</sup>, M. C. Sequeira<sup>\*§</sup>, M. Peres<sup>\*§</sup>, L. C. Alves<sup>\*+</sup>, E. Alves<sup>\*§</sup>,  
S. Cardoso<sup>\*#</sup>

*\*Instituto Superior Técnico (IST), University of Lisbon, Lisbon, Portugal;  
e-mail: lorenz@ctm.tecnico.ulisboa.pt;*

*#INESC-MN, Lisbon, Portugal*

*§ IPFN, IST, Lisbon, Portugal*

*+ C2TN, IST, Lisbon, Portugal*

GaN and related semiconductors, already well known for their applications in light-emitting diodes and lasers, are promising materials for high power, high frequency and high temperature electronics. Moreover, due to their chemical and thermal stability as well as radiation resistance, they are handled as a resilient alternative to conventional silicon technology for applications in extreme environments such as space. Recent results demonstrating the extraordinary radiation resistance of GaN are presented. For medium energy (hundreds of keV) ion implantation, we discuss the complex defect accumulation processes in the GaN lattice. These need to be better understood in order to implement ion implantation as a processing tool in nitride technology. For highly ionising swift heavy ion irradiation (hundreds of MeV), a strong in-track recovery of the crystal damaged during the passage of the ion is observed, which reduces permanent damage. These are promising results for the use of GaN in space where highly energetic ions make part of the intense radiation fields. Back on Earth, GaN can find applications in robust detectors for ionising radiation. First results on the development and fabrication of radiation sensors based on single GaN microwires are reported. In the future, these tiny and versatile sensors may find applications in the in-situ monitoring of the radiation dose during radiotherapy, contributing to a better treatment of patients.

### Introduction

Group-III nitride semiconductors, namely, GaN, AlN, InN and their ternary and quaternary compounds, became famous beyond the research community due to their application in light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for lighting and data storage. Their fame culminated in the attribution of the Nobel Prize in Physics in 2014 to Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura for the development of the blue LED in the nineties of last century [1]. Today, the blue LED is the base technology for highly efficient white solid-state lighting.

Less known but equally promising is the potential of these wide bandgap semiconductors for the development of high temperature, high power and high frequency electronic devices. Thanks to their wide bandgap and high electron mobility, III-nitrides are expected to outperform silicon power devices concerning breakdown voltage and on-resistance, respectively, opening the possibility of huge energy savings [2]. Novel applications of GaN power devices range from the automotive sector to smart grids. High switching speeds enable technologies such as LIDAR and space communications.

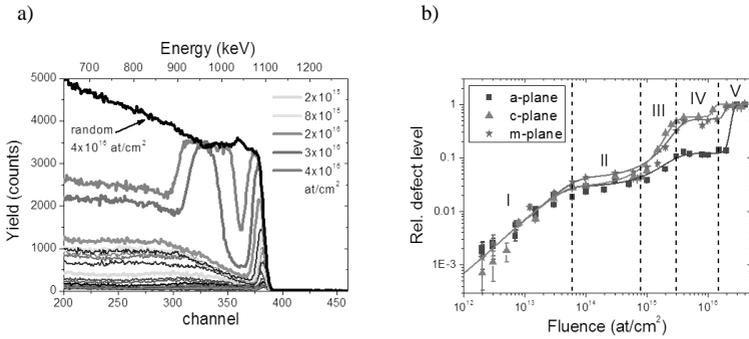
Furthermore, thanks to its high radiation resistance, GaN-based devices are very promising for space or nuclear applications (including medical applications of radiation).

Recent results on the effect of medium energy ions (used for ion implantation) and ultra-high energy swift heavy ions underline the claim for superior radiation hardness of GaN [3, 4]. Taking advantage of this stability upon particle irradiation, we present our progress on the development of GaN radiation sensors [5, 6].

### **Implantation Damage Formation in a-, c- and m-Plane GaN**

GaN crystallises in the wurtzite structure with the three major crystallographic planes being  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$  and  $(10\bar{1}0)$  or a-, c- and m-plane, respectively. For the present study, 3-10  $\mu\text{m}$  thick GaN films were grown on sapphire or SiC substrates by Metal Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE) or Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE). Subsequent ion implantation of 300 keV Ar ions and in-situ RBS/C analysis using 1.4 MeV He<sup>+</sup> were performed at 15 K [3].

Typical RBS/C spectra for the a-plane GaN sample implanted to different Ar-fluences are shown in Fig. 1a. The backscattering yield of the as-grown sample is very low. Minimum yields well below 2% were measured close to the surface for all three sample materials, evidencing excellent crystalline quality along the growth direction. As the fluence increases, the backscattering yield also increases revealing the displacement of Ga-atoms from their lattice site. High dechannelling yields beyond the implanted region (below  $\sim 900$  keV in Fig. 1a) hint to the formation of extended defects similar to what is observed for c-plane GaN. After correction for this dechannelling yield, the fraction of displaced lattice atoms was extracted as a function of depth. The maximum value of this relative defect level is plotted in Fig. 1b as a function of the fluence for all three sample materials. Strong dynamic annealing effects are obvious from these damage build-up curves. Implantation damage does not increase linearly with the fluence but occurs in several regimes (marked in Fig. 1b). The curves are well fitted (lines in Fig. 1b) by the defect accumulation and amorphisation model by Hecking [7].

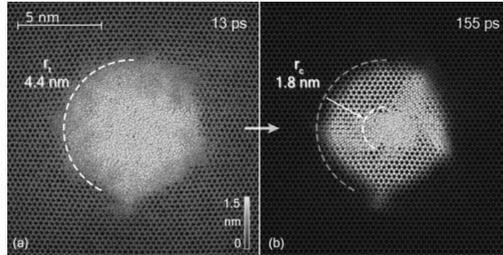


**Fig. 1:** (a) RBS/C aligned spectra for a-plane GaN samples implanted to different fluences (only some of which are indicated in the legend for clarity) of 300 keV Ar at 15 K. The random spectrum for the sample implanted to the highest fluence is also shown. (b) Relative defect level as a function of the implantation fluence for a-, c- and m-plane samples. The solid lines are fits using the Hecking model.

According to this model, the linear increase of damage in regime I is due to defect formation in well separated collision cascades. In regime II, the cascades start to overlap, leading to an improved vacancy-interstitial recombination rate and to an almost constant defect level. In regime III, the formation of extended defects and clusters leads to a strong increase of the defect level which saturates again in regime IV. A full loss of the single crystalline order is observed in regime V for very high fluences above  $1 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. For intermediate fluences (regimes III and IV), distinct behaviours are observed for the three samples with strikingly lower defect levels in a-plane GaN (note the logarithmic scale in Fig. 1b). Transmission Electron Microscopy images (not shown here) suggest that distinct defect morphologies are formed for the three surface orientation. The results show that the high resistance of GaN to implantation damage can be attributed to efficient dynamic annealing even at cryogenic temperatures.

### High Energy Swift Heavy Ion Irradiation

Heavy ions of much higher energy than discussed up to now are present in the radiation fields of nuclear reactors (fission fragments) and in space (being a component of the galactic cosmic rays). Due to their high ionisation power and range, these ions can cause considerable damage to materials, electronic devices and humans. For instance, despite having relatively low fluxes when compared to protons, the effects of these heavy ions are particularly relevant during deep space missions.



**Fig. 2:** Cross-section of a simulated 185 MeV Au SHI track in GaN. a) The molten track reaches its maximum diameter after 13 ps. b) Ion track morphology after 155 ps reveals efficient recrystallisation and the formation of an amorphous core.

Highly energetic heavy ion beams can be produced in accelerators facilitating the study of ion-solid interactions in this so-called Swift Heavy Ion (SHI) regime. SHI are ions with atomic number  $Z$  above  $\sim 20$  and energies per nucleon above  $\sim 1$  MeV/u. They interact with matter predominantly via electronic scattering (ionisation) in contrast to ion implantation where nuclear interactions are dominant and lead to damage formation via collision cascades. The processes that lead to permanent damage in materials in this SHI regime are still poorly understood. One of the most widely accepted models to describe the energy deposition of SHI in matter is the so-called Two Temperature Model (TTM). It is a thermodynamic model that assumes that the ionisation spike leads to the formation of a hot electron gas, which quickly transfers its energy to the lattice atoms via electron-phonon coupling. This leads to strong heating and eventually to the melting of the crystal within the cylindrical ion track. Upon cooling, in many materials, latent amorphous tracks are formed.

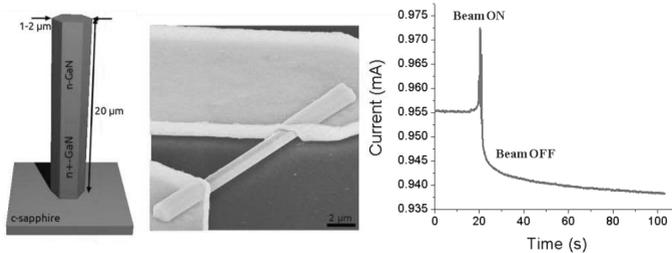
Here, we studied the irradiation of *c*-plane GaN with 185 MeV Au ions theoretically and experimentally [4]. To simulate radiation damage formation, the energy deposition is calculated using the TTM and then fed into the PARCAS Molecular Dynamics (MD) code [8]. MD allows understanding the damage processes that occur at timescales not accessible by experiment. The final state of the simulations is then compared to experiments performed on  $3 \mu\text{m}$  thick *c*-plane GaN layers irradiated at the Australian National University Heavy Ion Accelerator Facility [4].

Fig. 2 shows cross-sections through the simulated ion track for two timeframes after the ion passage. Fig. 2a shows the track 13 ps after the energy deposition when the liquid track reaches its maximum diameter of  $\sim 4.4$  nm. Upon cooling, GaN starts to recrystallise from the edges of the molten cylinder towards the centre. After approximately 155 ps the temperature reaches room temperature. The track morphology in this final stage is shown in Fig. 2b and consists of

a  $\sim 1.8$  nm diameter amorphous core surrounded by crystalline albeit defective GaN. An excellent agreement between these simulations and experiment is found and will be presented.

### GaN Radiation Sensors

With its wide bandgap, above demonstrated radiation resistance, high temperature stability and elevated electron mobility, GaN shows excellent properties for radiation detectors for operation in harsh environments [9]. Nevertheless, the actual performance of GaN detectors is lagging behind this expectation. One reason for the underperformance of GaN radiation sensors is the high dislocation density in thin films due to the large lattice mismatch with commonly used substrates. This leads to high leakage currents, which are further enhanced when radiation defects interact with native defects. In this work, we explore the use of GaN microwires which can be grown with excellent crystal quality by MOVPE. In a first approach, we used single n-type GaN microwires that were contacted at their extremities by a microfabrication process based on photolithography. The response to 2 MeV proton irradiation was tested and the viability of using GaN microwires as sensors for ionising radiation was successfully demonstrated with the devices showing a high absolute signal [5]. However, the high doping levels in these microwires leads to high dark currents and low relative response (defined as the ratio of the current during irradiation to the current without irradiation). Furthermore, these devices suffered from irradiation damage and persistent currents as can be seen in Fig. 3. The first promising results on GaN core-shell microwires consisting of a n-type core and a p-type shell will be presented, solving many of the issues mentioned above.



**Fig. 3:** Schematics, SEM image and response to 2 MeV proton irradiation of an n-type microwire radiation sensor.

## Acknowledgements

The above described research would not have been possible without E. Wendler (U. Jena); C. Durand, J. Eymery (CEA Grenoble); C. Grygiel, J.G. Mattei, I. Monnet, P. Ruterana, (U. Caen, GANIL); F. Djurabekova, K. Nordlund, H. Vazquez, S. Zhang (U. Helsinki); P. Mota-Santiago, P. Kluth (U. Canberra); S. Schwaiger, F. Scholz (U. Ulm) and many colleagues at our home laboratories. We acknowledge funding by FCT Portugal.

## References

1. The Nobel Prize in Physics 2014. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. Mon. 19 Apr 2021. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/summary/>>
2. F. Roccaforte, P. Fiorenza, R. Lo Nigro, F. Giannazzo, G. Greco, “Physics and technology of gallium nitride materials for power electronics”, *RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO* 41 (2018) 625.
3. K. Lorenz, E. Wendler, A. Redondo-Cubero, N. Catarino, M.-P. Chauvat, S. Schwaiger, F. Scholz, E. Alves, P. Ruterana, “Implantation damage formation in a-, c- and m-plane GaN”, *Acta Materialia* 123 (2017) 177.
4. M. C. Sequeira, H. Vazquez, F. Djurabekova, K. Nordlund, J.G. Mattei, I. Monnet, C. Grygiel, S. Zhang, P. Mota-Santiago, P. Kluth, E. Alves, K. Lorenz, “Unraveling the secrets of the resistance of GaN to strongly ionizing radiation”, *Communications Physics* 4 (2021) 51.
5. D. Verheij, M. Peres, S. Cardoso, L. C. Alves, E. Alves, C. Durand, J. Eymery, K. Lorenz, “Radiation sensors based on GaN microwires”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 (2018) 175105.
6. D. Verheij, M. Peres, S. Cardoso, L. C. Alves, E. Alves, C. Durand, J. Eymery, J. Fernandes, K. Lorenz, “Self-powered proton detectors based on GaN core-shell p-n microwires”, *Appl. Phys. Lett.* in press (2021).
7. N. Hecking, K. F. Heidemann, E. Te Kaat, “Model of temperature dependence defect interaction and amorphization in crystalline silicon during ion irradiation”, *Nucl. Instrum. Methods B* 15 (1986) 760-764.
8. K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, J. Tarus. “Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals”, *Physical Review B* 57 (1998) 7556.
9. J. Wang, P. Mulligan, L. Brillson, L. R. Cao, “Review of using gallium nitride for ionizing radiation detection”, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015) 031102.

# Pre-equilibrium effects and dynamic ionic charge in 2D materials under particle radiation

Alina Kononov\* and André Schleife#

\*Department of Physics, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA, e-mail: kononov2@illinois.edu;

# Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA, e-mail: schleife@illinois.edu

Materials manipulation via ion beams can achieve precisely tuned atomic geometries that are necessary, e.g., to engineer interactions between defects in quantum materials and for fabricating novel electronic devices with nanoscale dimensions. In addition, such beams are also used to characterize and probe materials properties by means of highly energetic electronic excitations.

In this presentation, will discuss recent quantum-mechanical first-principles predictions for electron dynamics and the subsequent ionic motion that follows after an excitation of the electronic system. Using real-time time-dependent density functional theory we simulated the underlying ultrafast time scales of electron dynamics in semiconductors and metals. Here we focus on simulations for aluminum surfaces and graphene under irradiation.

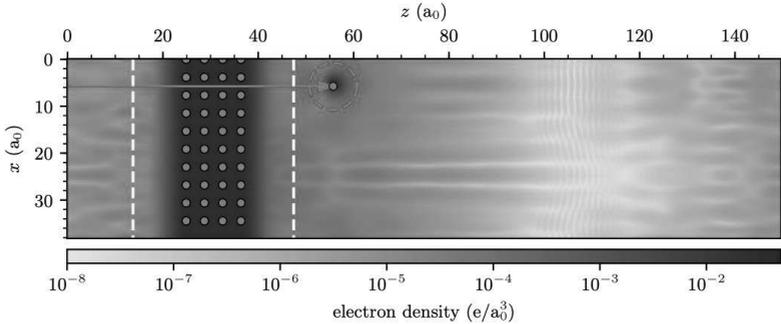


FIG. 1. Illustration of our simulation cell at a time of 0.75 fs after a proton with a velocity of 1 at. u. impacts a four-layer thick aluminum sheet. A slice of the electron density is overlaid with projected positions of aluminum atoms in gray and the projectile along with its trajectory in red. Electron density has been emitted into the vacuum and captured by the projectile. Dashed yellow lines indicate the aluminum-vacuum boundaries used for

calculating the sheet's dipole moment, and the  $5 a_0$  projectile radius used to compare our charge capture method with volume partitioning is indicated by the red dashed circle.

First, we present a first-principles study of pre-equilibrium stopping power and projectile charge capture in thin aluminum sheets (as shown in Fig. 1) irradiated by 6 - 60 keV protons. Our time-dependent density functional theory calculations reveal enhanced stopping power compared to bulk aluminum, particularly near the entrance layers.

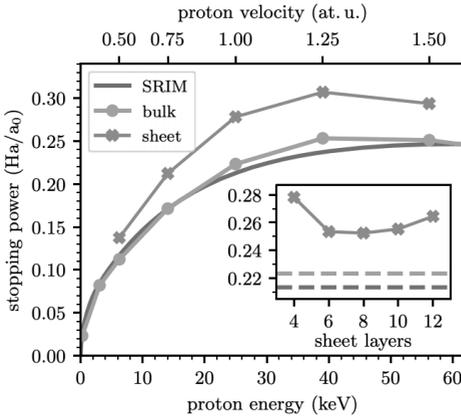


FIG. 2. Electronic stopping as a function of kinetic energy of a proton projectile in a four-layer aluminum sheet (green) is higher than in bulk aluminum (TDDFT results in orange and SRIM data in blue). Inset: Electronic stopping of a 25 keV proton (velocity of 1 at. u.) for different aluminum sheet thicknesses. Dashed lines indicate bulk values from TDDFT (orange) and SRIM (blue). For each sheet, average stopping is computed across the two middle layers as the most bulk-like region.

We propose the additional excitation channel of surface plasma oscillations as the most plausible explanation for this behavior. We also introduce a novel technique to compute the orbital-resolved charge state of a proton projectile after transmission through the sheet. This provides insight into the dynamics of orbital occupations after the projectile exits the aluminum sheet and have important implications for advancing radiation hardness and focused-ion beam techniques, especially for few-layer materials [1].

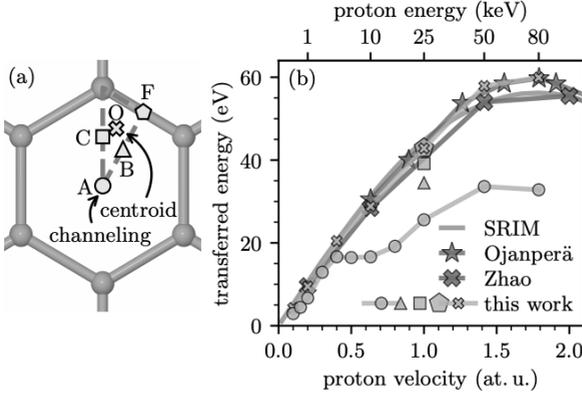


FIG. 3. (a) Proton impact points (cyan) in monolayer graphene (orange) investigated here. The projectile always travels normal to the graphene plane. (b) Total energy deposited in graphene by energetic protons. Results from this work are compared to SRIM and previous TDDFT results. Symbols correspond to the different impact points illustrated in (a).

We then use first-principles calculations to uncover and explain a new type of anomalous low-velocity stopping effect in proton-irradiated graphene [2]. We attribute a shoulder feature that occurs exclusively for channeling protons to enhanced electron capture from  $\sigma+\pi$  orbitals. Our analysis of electron emission indicates that backward emission is more sensitive to proton trajectory than forward emission and could thus produce higher contrast images in ion microscopy. For slow protons, we observe a steep drop in emission, consistent with predictions from analytical models.

From our simulations, we quantify electron emission, charge capture, and pre-equilibrium effects that are unique to thin films or two-dimensional materials, and limitations and possible extensions of the theoretical description will be included in the discussion.

1. A. Kononov, A. Schleife, Phys. Rev. B, vol. 102, p. 165401, 2020.
2. A. Kononov, A. Schleife, <https://arxiv.org/abs/2103.08453>, 2021.

## THE INTERACTION OF HIGHLY CHARGED IONS WITH FREE-STANDING 2D MATERIALS

A. Niggas<sup>\*,†</sup>, J. Schwestka<sup>\*</sup>, S. Creutzburg<sup>#</sup>, D. Weichselbaum<sup>\*</sup>, V. Vojtech<sup>\*</sup>,  
A.S. Grosseck<sup>†</sup>, F. Libisch<sup>†</sup>, C. Lemell<sup>†</sup>, H. Inani<sup>‡</sup>, A. George<sup>§</sup>, R. Heller<sup>#</sup>, N. McEvoy<sup>||</sup>,  
J. Kotakoski<sup>‡</sup>, A. Turchanin<sup>§</sup>, F. Aumayr<sup>\*</sup>, and R.A. Wilhelm<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>*Institute of Applied Physics, TU Wien, Vienna, Austria*

<sup>#</sup>*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum  
Dresden-Rossendorf, Dresden, Germany*

<sup>†</sup>*Institute for Theoretical Physics, TU Wien, Vienna, Austria*

<sup>‡</sup>*Faculty of Physics, University of Vienna, Vienna, Austria*

<sup>§</sup>*Institute of Physical Chemistry, Friedrich Schiller University Jena, Jena, Germany*

<sup>||</sup>*Advanced Materials and Bioengineering Research Centre (AMBER) and School of  
Chemistry, Trinity College Dublin, Dublin, Ireland*

<sup>1</sup>*e-mail: niggas@iap.tuwien.ac.at*

In the last decade, free-standing atomically thin materials have proven to be excellent candidates to study ion-solid interaction on a fundamental basis. Not only do they allow for direct observation of the projectiles after the interaction, they also offer the opportunity to study target characteristics while showing pure surface effects, i.e., no sub-surface effects need to be considered. Thereby, we were able to discuss the ultrafast response of suspended semi-metallic single-layer graphene sheets upon excitation via highly charged Xe impact: while the ions were found to neutralise within a few fs only and thus extracting a high number of electrons from the target at the same time, no pore formation could be determined via transmission electron microscopy proposing ultrahigh local current densities [1]. For free-standing semi-conducting molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>), however, pore formation via highly charged ion impact under similar conditions was shown recently [2]. Still, the neutralisation of the projectile is comparable to the case of single-layer graphene when taking an increased interaction time into account, following from the three-layered nature of MoS<sub>2</sub>, where Mo atoms are sandwiched in-between two layers of S atoms (cf. figure 1) [3]. In this contribution we will focus on the electron emission from both materials induced by highly charged ion impact. For single-layer graphene, Schwestka *et al.* presented a high number of emitted low-energy electrons lately [4], being in accordance with the predictions of Wilhelm *et al.* proposing a two-center Auger process – the interatomic Coulombic decay – as dominant mechanism in the de-excitation of these highly charged projectiles [5]. As MoS<sub>2</sub> and single-layer graphene are comparable in their hexagonal structure (cf. top view of graphene and MoS<sub>2</sub> sheets in figure 1), any discrepancies in the electron emission may be retraced to their significantly different electronic properties, i.e., zero vs. non-zero bandgaps.

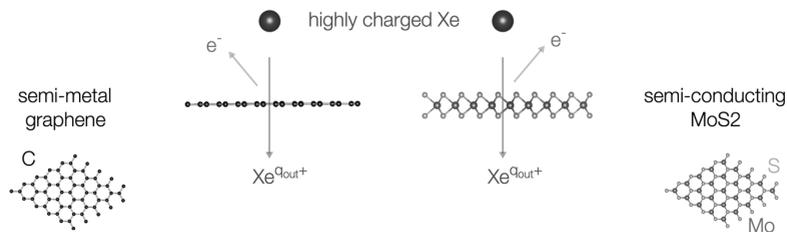


Figure 1 - Highly charged ion transmission through atomically thin materials [6]. We discuss the difference of single-layer graphene and MoS<sub>2</sub> as samples in regard to the ion neutralisation, the number of emitted electrons and the response of the target itself. Since both samples have a similar structure (see top view left and right, respectively) differences may be attributed to the semi-metallic and semi-conducting electronic properties of the materials themselves.

For our studies, we use the ion beam spectrometer at TU Wien enabling us to produce highly charged Xe ions with charge states up to 40 and acceleration voltages up to 10kV [7]. We further employ a coincidence technique including two detectors, a solid-state (PIPS) detector for electron number statistics and a microchannel plate (MCP) detector behind a pair of deflection plates for exit charge state analysis of the projectiles. The combination of both additionally provides the time of flight (TOF) of projectiles from target to MCP position (cf. figure 2). We record all data in a listmode and are thus able to perform post-measurement data analysis to filter signals from target and support materials as well as contaminated regions [8].

Exemplary spectra of 130 keV Xe<sup>40+</sup> transmitted through single-layer graphene are given in figure 2: an unfiltered exit charge state spectrum for the appropriate TOF region is shown in the lower right corner (orange). We find a distribution of neutral particles (blue) arising from the transmission through the amorphous carbon Quantifoil support of the sample (10-20 nm thick) and a distribution with an exit charge state of ~25 (red) from projectiles transmitted through graphene only. Filtered TOF spectra corresponding to the blue and red region are presented in the upper right corner (violet) and show distinctive graphene at lower and Quantifoil distributions at higher TOF values. Thereby, we can unambiguously separate electron yields for graphene and Quantifoil support which then amount to 96 and 78 electrons per impinging ion, respectively. Exit charge state and TOF filtered electron statistics spectra including Gaussian fits to determine the electron yields are presented in the upper left corner (green). The lower left corner shows a schematic of our setup to point out the relations of the discussed spectra.

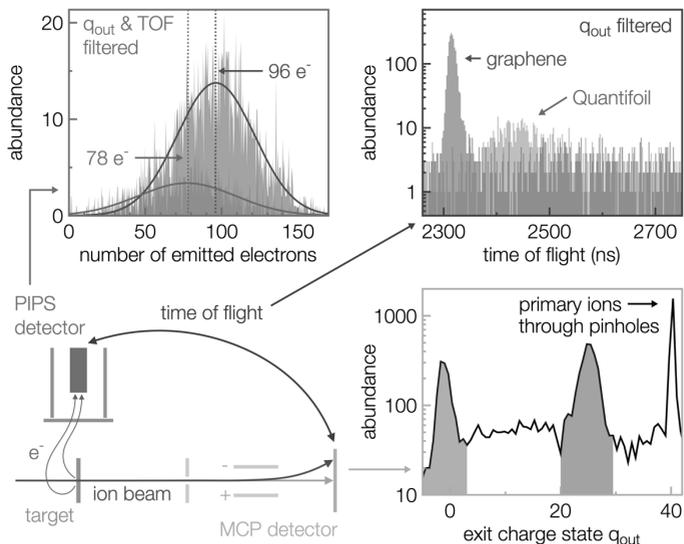


Figure 2 - Ion spectroscopy setup at TU Wien [7]. We employ a PIPS detector (for electrons) and an MCP detector (for ions) in coincidence to study the interaction of highly charged ions with atomically thin materials. A schematic of our setup is depicted in the lower left corner. The MCP detector serves for exit charge state analysis of projectiles after transmission through a target (lower right), whereas the PIPS detector allows for electron emission statistics analysis (upper left). Combining both, we are also able to record the time of flight of the projectiles from target to MCP position (upper right). Our measurement recordings in a listmode enable complex filtering of target and support signals as shown in the figure for single-layer graphene and its thicker Quantifoil support for 130 keV  $\text{Xe}^{40+}$  projectiles.

When we repeat these measurements for semiconducting  $\text{MoS}_2$  we find that the electron emission yield for single-layer graphene is six times higher than in  $\text{MoS}_2$ , while the amorphous carbon Quantifoil support contributes an electron yield approximately midway in-between graphene and  $\text{MoS}_2$ . In addition, we compare the kinetic and potential energy loss of ions transmitted through both samples. In order to understand the resulting differences between graphene and  $\text{MoS}_2$  we then discuss our results in regard to the samples' electronic properties both in their bulk counterparts and in particular in their two-dimensional form.

1. E. Gruber, R.A. Wilhelm, R. Pétuya, *et al.*, *Nat. Commun.* **7** 13948, 2016.
2. R. Kozubek, M. Tripathi, M. Ghorbani-Asl, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 904, 2019.
3. S. Creutzburg, J. Schwestka, A. Niggas, *et al.*, *Phys. Rev. B* **102** 045408, 2020.

4. J. Schwestka, A. Niggas, S. Creutzburg, R. Kozubek, R. Heller, M. Schleberger, R.A. Wilhelm, F. Aumayr, *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4805, 2019.
5. R.A. Wilhelm, E. Gruber, J. Schwestka, R. Kozubek, T.I. Madeira, J.P. Marques, J. Kobus, A.V. Krashennikov, M. Schleberger, F. Aumayr, *Phys. Rev. Lett.* **119** 103401, 2017.
6. K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272, 2011.
7. J. Schwestka, D. Melinc, R. Heller, A. Niggas, L. Leonhartsberger, H. Winter, S. Fackso, F. Aumayr, R.A. Wilhelm, *Rev. Sci. Instrum.* **89** 085101, 2018.
8. A. Niggas, J. Schwestka, S. Creutzburg, T. Gupta, D. Eder, B.C. Bayer, F. Aumayr, R.A. Wilhelm, *J. Chem. Phys.* **153** 014702, 2020.

# PRODUCTION OF DEFECTS IN TWO-DIMENSIONAL MATERIALS UNDER ION IRRADIATION: INSIGHTS FROM FIRST-PRINCIPLES AND ANALYTICAL POTENTIAL MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

S. Kretschmer, S. Ghaderzadeh, M. Ghorbani-Asl, G. Hlawacek and A. V. Krasheninnikov

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

Ion irradiation has successfully been used for introducing impurities and creating defects in two-dimensional (2D) materials in a controllable manner. Moreover, focused ion beams, especially when combined with in-situ or post-irradiation chemical treatments, can be employed for patterning and even cutting 2D systems with a high spatial resolution. The optimization of this process requires the complete microscopic understanding of the interaction of energetic ions with the low-dimensional targets. In my presentation, I will dwell upon the multi-scale atomistic computer simulations of the impacts of ions onto free-standing (e.g., suspended on a TEM grid) and supported (deposited on various substrates) 2D materials, including graphene, hexagonal boron-nitride (h-BN) and transition metal dichalcogenides (TMDs), such as MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. The theoretical results will be augmented by the experimental data obtained by the coworkers. I will first overview the general trends in defect production [1] then touch upon our recent work on irradiation-induced defects in h-BN [2,3] which are interesting in the context of single-photon quantum emitters. Finally, I will present the results of density-functional-theory-based molecular dynamics (DFT-MD) simulations of the low-energy ion impacts onto 2D materials [4] aimed at assessing the ion energy required to displace the atom and demonstrate that the widely-used binary collision formula is not applicable in this case. I will also discuss fundamental limitations and pitfalls in using DFT-MD in simulations of effects of irradiation on solids.

1. A. V. Krasheninnikov, *Nanoscale Horizons*, 5 (2020) 1447.
2. M. Fischer, J.M. Caridad, A. Sajid, S. Ghaderzadeh, M. Ghorbani-Asl, L. Gammelgaard, P. Bøggild, K. S. Thygesen, A. V. Krasheninnikov, S. Xiao, M. Wubs, and N. Stenger, *Sci. Adv.* 7 (2021) eabe7138.
3. S. Ghaderzadeh, S. Kretschmer, M. Ghorbani-Asl, G. Hlawacek and A. V. Krasheninnikov, (2021) submitted for publication.
4. S. Kretschmer, S. Ghaderzadeh, and A. V. Krasheninnikov, (2021) submitted for publication.

## ENERGETIC CONDENSATION OF ULTRA-THICK FILMS AND COATINGS

A.M. Engwall,\* L.B. Bayu Aji,\* J.H. Bae,# S.J. Shin,\* A.A. Baker,\* S.K. McCall,\*  
M. H. Nielsen,\* P.B. Mirkarimi,\* and S.O. Kuchehev\*

\* *Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California 94550, U.S.A.;*  
# *General Atomics, San Diego, California 92186, U.S.A.*

Energetic condensation has been studied extensively for many decades. It is perhaps the most common industrial application dominated by the physics of ion-surface interactions. The most flexible variant of energetic condensation is sputter coating, which finds a wide range of applications, including being the workhorse of semiconductor fabrication plants. Most, if not all, materials science laboratories routinely use sputter coaters of various degrees of complexity and sophistication.

Many sputter coating recipes already exist and do not require any further research into effects of ion-surface interactions. This applies to many sub-micron-thick elemental metal films on planar substrates. However, major challenges remain for developing robust sputter deposition processes in regimes of ultrathick coatings (over about 10 microns) on non-planar polycrystalline or amorphous substrates in an inherently non-epitaxial growth regime. A better understanding of ion-surface interactions in these cases is highly desirable, given the overall complexity of the deposition process, its nonlinear dependence on deposition parameters, and a very large process phase space, often precluding conventional process optimization approaches.

In this presentation, the critical role of ion-surface interactions will be illustrated with examples from our ongoing systematic studies of sputter deposition of the following two representative material systems: glassy boron carbide ceramics and nonequilibrium gold-tantalum metallic alloys. Boron carbide is an ultra-hard material whose fabrication in the form of thick coatings has proven to be extremely challenging due to large residual stresses. Gold-tantalum alloys are novel high-electrical resistivity heavy metals. With these examples, we show how film properties can be controlled via thermally activated and radiation-induced film growth processes. Emphasis is on understanding effects of substrate temperature, landing atom ballistics, and radiation defect relaxation dynamics on film nucleation and growth.

This work was performed under the auspices of the US DOE by LLNL under contract DE-AC52-07NA27344.

**СВОЙСТВА ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ 9R-Si:  
ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ**  
**PROPERTIES OF ION-SYNTHESIZED 9R-SI NANOINCLUSIONS: THEORY AND  
EXPERIMENT**

Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков,  
Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум  
D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Konakov, D.A. Pavlov,  
D.I. Tetelbaum

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, Россия,  
dmkorolev@phys.unn.ru*

The structure and optical properties of 9R-Si hexagonal silicon inclusions in SiO<sub>2</sub>/Si structures irradiated with Kr<sup>+</sup> ions and annealed at 800° C are investigated. A new luminescence line at 1240 nm is found and the dependence of the photoluminescence spectra on the parameters of ion synthesis is demonstrated. A theoretical description of the observed regularities is given.

Кремний на протяжении многих десятилетий был и остается основным материалом микро- и нанoeлектроники. Его обширные запасы, имеющаяся технология получения кристаллически совершенных слитков большого диаметра и уникальные физические свойства обуславливают его перспективность для использования в полупроводниковых устройствах нового поколения. Однако, применимость кремния в устройствах оптоэлектроники и интегральной оптики ограничена вследствие фундаментального недостатка этого полупроводника – непрямозонности его энергетической структуры. Перспективным подходом для улучшения излучательных свойств кремния может быть использование других политипов, в частности, гексагональных, для которых теоретически было показано «спрямление» энергетической структуры относительно таковой для кубического кремния [1]. Наряду с изменением кристаллической структуры, в образцах, содержащих включения гексагонального кремния, была обнаружена люминесценция в видимой и ближней-ИК части спектра, по интенсивности заметно превышающая таковую для люминесценции алмазоподобного кремния [2]. Однако, сложность используемых для синтеза методов получения гексагональных фаз кремния и их нестабильность затрудняет практическое применение таких структур. В данной работе представлены результаты исследования ионного синтеза включений гексагональной фазы 9R-Si в структурах SiO<sub>2</sub>/Si, их структурные и люминесцентные свойства, а также приведены результаты теоретического моделирования зонной структуры 9R-Si.

В качестве исходных образцов использовались пластины *n*-Si (100) с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см. Пленки SiO<sub>2</sub> с толщинами 50-300 нм формировались методом термического окисления в сухом кислороде. Образцы SiO<sub>2</sub>/Si облучались ионами инертного газа Kr<sup>+</sup> с энергией 80 кэВ и дозами 1·10<sup>16</sup>, 5·10<sup>16</sup> и 1·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Используемые условия эксперимента обеспечивали различное расположение профилей распределения ионов и радиационных дефектов, рассчитанных с помощью программы SRIM ([www.srim.org](http://www.srim.org)), относительно границы раздела пленка/подложка. Пострадиационный отжиг проводился при 800 °С в атмосфере осушенного азота (30 мин). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследовались при температурах 10-300 К с возбуждением лазером с длиной волны 408 нм. Структурное исследование образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F.

На рисунке 1 приведено изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного сечения образца SiO<sub>2</sub>/Si с толщиной пленки 120 нм, облученного Kr<sup>+</sup> с дозой 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> и отожженного при 800 °С.

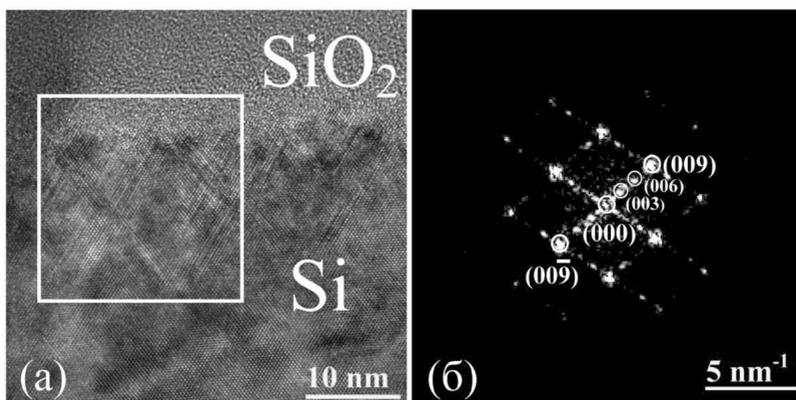


Рисунок 1. Снимок ПЭМ высокого разрешения термически окисленного кремния ( $d=120$  нм), облученного ионами Kr<sup>+</sup>, после отжига при 800 °С (а). Картина дифракции, полученная Фурье-преобразованием, для выделенной квадратом области (б).

На изображении поперечного сечения видно, что в подложке на границе раздела с пленкой наблюдается изменение в структуре относительно нижележащего кубического кремния. Толщина слоя, в котором произошли изменения, составляет ~ 30 нм. Структуру этого слоя можно характеризовать как периодическую последовательность примыкающих друг к другу дефектов двойникования, что означает гексагонализацию 3С-Si. Такая картина характерна для включений фазы 9R-Si, для которой наблюдается

утроенное относительно кубической фазы межплоскостное расстояние и наличие дополнительных дифракционных рефлексов, расположенных на расстоянии  $1/3$  от основных, характерных для  $3C-Si$ . Похожая картина наблюдается и для облученной  $Kr^+$  пленки с толщиной 160 нм, тогда как для пленки 300 нм никаких структурных изменений не выявляется. Исследование фотолюминесценции (ФЛ) образцов, в которых наблюдалась фаза  $9R-Si$ , выявило наличие линии с максимумом при  $\sim 1240$  нм. Измерения, выполненные до и после травления слоя  $SiO_2$  с образца с толщиной 160 нм, показали, что данная линия не исчезает, а даже усиливается после травления.

Рассмотрим закономерности измерения люминесцентных свойств облученных структур  $SiO_2/Si$  в зависимости от толщины оксида. Для наименьшей использованной дозы  $1 \cdot 10^{16}$   $cm^{-2}$  слабая люминесценция наблюдается для образца с минимальной толщиной пленки (50 нм). С ростом толщины интенсивность ФЛ увеличивается и достигает своего максимума для образца с пленкой толщиной 125 нм, затем снижается и полностью исчезает для образца с пленкой 220 нм. При облучении  $Kr^+$  с дозой  $5 \cdot 10^{16}$   $cm^{-2}$  ФЛ обнаруживается только начиная с толщины пленки, равной 80 нм, достигает максимума для образца с пленкой 160 нм, и присутствует в виде слабого пика для образца с толщиной  $SiO_2$ , равной 220 нм. Наконец, для самой большой использованной дозы ФЛ наблюдается только для образцов с толщинами пленки 125 и 160 нм и практически не наблюдается для образца с толщиной  $SiO_2$ , равной 220 нм.

Изменение интенсивности ФЛ с ростом дозы ионов  $Kr^+$  отличается для образцов  $SiO_2/Si$  с различной толщины пленок  $SiO_2$  (см. рисунок 2).

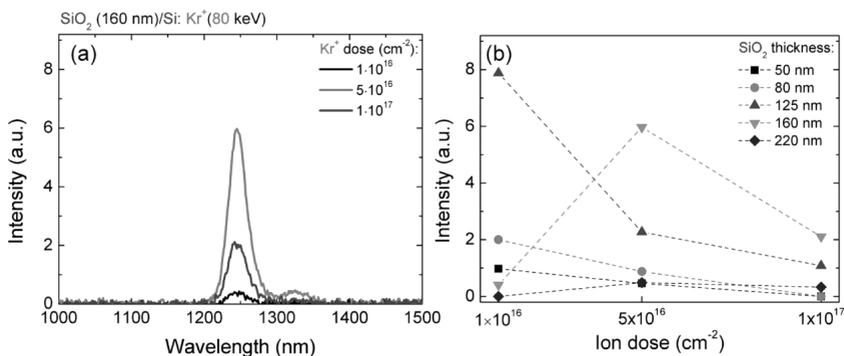


Рисунок 2. Спектры ФЛ образцов  $SiO_2$  (160 nm) / Si для разных доз ионов  $Kr^+$  (а) и зависимости максимумов интенсивности ФЛ при  $\sim 1240$  нм от дозы ионов для облученных образцов  $SiO_2/Si$  с различной толщиной оксидной пленки (б).

Для малых толщин пленок (50, 80 и 125 нм) наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ с увеличением дозы ионов. Для образца с пленкой 160 нм наблюдается значительный рост интенсивности ФЛ с увеличением дозы  $Kr^+$  до  $5 \cdot 10^{16}$   $cm^{-2}$  с последующим спадом для дозы  $1 \cdot 10^{17}$   $cm^{-2}$ . Для образца с толщиной пленки 220 нм эта тенденция сохраняется, однако, интенсивность ФЛ оказывается очень низкой. Наблюдаемые закономерности объясняются участием двух взаимозависимых процессов – релаксацией механических напряжений в процессе отжига, сопровождающееся фазовым переходом  $3C \rightarrow 9R$ , а также образованием дефектов (таких как атомов отдачи Si и O), которые, с одной стороны, принимают участие в образовании включений  $9R-Si$ , а с другой – приводят к гашению ФЛ за счет образования центров безызлучательной рекомбинации. Конкуренция этих факторов, наблюдаемая при вариации взаимного расположения границы раздела пленка/подложка и имплантированного слоя, а также дозы имплантированных ионов, по всей видимости, и определяет фотолюминесцентные свойства исследуемых структур.

Проведенные расчеты зонной структуры методом DFT показали, что объемный  $9R-Si$  является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,06 эВ, что является достаточно близким к значению энергии фотонов для максимума наблюдаемой ФЛ. Это дает основание считать, что данная линия обусловлена непрямым межзонным переходом в фазе  $9R-Si$ , хотя окончательное суждение об этом требует дальнейших исследований. Анализ зависимости положения максимума ФЛ от температуры и мощности возбуждения также свидетельствует о том, что наблюдаемая люминесцентная линия относится к оптическим переходам в фазе  $9R-Si$ .

Таким образом, продемонстрировано, что люминесцентные свойства образцов определяются взаимным расположением профилей распределения ионов и радиационных дефектов, и границы раздела пленки с подложкой. Основным механизмом образования центров люминесценции служит образование фазы  $9R-Si$  в подложке кремния при отжиге в результате релаксации механических напряжений, возникающих в структуре  $SiO_2/Si$  при имплантации ионов  $Kr^+$ . При этом существует оптимальный интервал толщин и доз, для которых данный эффект выражен в наибольшей степени.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-4092.2021.1.2).

1. J.D. Joannopoulos, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 7 (1973) 2644.
2. F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata, G. Salviati, Scientific Reports 4 (2014) 3603.

## **DCMS and HIPIMS ZrB<sub>2</sub>-BASED PROTECTIVE COATINGS: IN-SITU TEM STUDY OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS**

Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev<sup>1</sup>, P.A. Loginov<sup>1</sup>, Yu. Kaplansky<sup>1</sup>  
A. Orekhov<sup>1,2</sup>, A.D. Sytchenko<sup>1</sup>, E.A. Levashov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *National University of Science and Technology "MISIS", 4 Leninsky prospect, Moscow, 119049, Russia*

<sup>2</sup> *Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky prospect, Moscow, 119333, Russia*

Surface engineering is one of the most developing areas of modern materials science. Currently, almost all areas of industry are associated with the creation of new types of coatings and methods of surface modification. Coatings based on zirconium diboride are being actively developed and implemented to protect parts of rocket and space technology, such as: the nose, the nozzles of solid-fuel rockets, the necks of rocket nozzles, injectors, the intake and exhaust ports of the engine from the effects of high-temperature gas flows. Protective coatings based on ZrB<sub>2</sub> have a hardness of up to 40 GPa, high adhesion and corrosion resistance, good thermal stability and oxidation resistance. The oxidation resistance of protective coatings based on ZrB<sub>2</sub> can be successfully increased to temperatures above 1000 °C by doping with silicon or silicon-containing compounds, for example, SiC, TaSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, etc. [1]. The components of the SiC additive improve the oxidation resistance due to the formation of borosilicate glass when heated in air, which acts as a barrier to oxygen diffusion. Studies of the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> coatings at a temperature of 1500°C showed that with an increase in the holding time, defects (cracks and pores) were observed in the oxide layer of the ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> coating [2, 3]. At the same time, a defect-free dense layer of SiO<sub>2</sub> was formed on the surface of the ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> sample. The positive effect is associated with the MoB phase, which maintains the integrity of the silicon oxide layer. A similar comparative study of ZrB<sub>2</sub>-based coatings showed that the doping of ZrB<sub>2</sub> with MoSi<sub>2</sub> increases the oxidation resistance of the coatings by 3 times compared to the addition of SiC [4]. In [5], it was shown that the addition of TaSi<sub>2</sub> to ZrB<sub>2</sub>-based coatings improves the oxidation resistance at 1700 °C by ~4 times due to an increase in the density of the SiO<sub>2</sub> protective layer during Ta doping. Comprehensive knowledge necessary for the development of new multicomponent oxidation-resistant coatings can be obtained by conducting in-situ studies of their structural-phase transformations when heated in a transmission electron microscope (TEM) column. The aim of this work was a comprehensive

investigation of ion-plasma coatings based on refractory zirconium compounds, including an in-situ study of the processes occurring during heating of coating lamellae in a TEM column.

The coatings were obtained by vacuum sputtering of ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-MoB, and ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub>-TaB ceramic targets obtained by self-propagating high-temperature synthesis. The coatings were deposited onto model substrates made of aluminum oxide, as well as substrates for high-temperature applications (MCH-1 alloys, X65NVFT, XH65VMTU, titanium alloys) in the Ar medium, as well as gas mixtures of argon with nitrogen or ethylene. The coatings were deposited using two methods: direct current magnetron sputtering (DCMS) and high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS). The power supplied to the cathodes (diameter 120 mm, thickness 10 mm) at DCMS was 1 kW. The peak power in HIPIMS mode was 90 kW, the frequency was 100 Hz. The deposition time varied from 15 to 120 minutes. The coatings were studied using scanning electron microscopy, energy dispersion analysis, glow discharge optical emission spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and nanoindentation. To assess the thermal stability and oxidation, annealing of the coatings in vacuum and in air and subsequent studies using the above methods were carried out. Foils for TEM studies were prepared on a sample preparation complex equipped with PIPS II System (Gatan, USA) and FIB (FEI Quanta 2003D FIB instrument, USA) ion beam etching units. Fine structure studies and in-situ studies were performed on a JEM-2100 Jeol transmission electron microscope (TEM) equipped with a Gatan 652 heating device.

It was found that the column structure characteristic of the initial Zr-Mo-Si-B-N coatings is preserved up to 1000°C. Each columnar grain consists of equiaxed grains. As the temperature increases, the grains inside the columnar elements grow, which is especially noticeable at 1000°C. The selected area electron diffractions (SAED) recorded at different temperatures are generally identical and indicate the presence of the h-ZrB<sub>2</sub> phase. The formation of additional crystal phases was not detected during the temperature increase, i.e. the coating has a high thermal stability. For each temperature, interplanar distances were determined based on dark-field images of the structure and SAED patterns. The increased value of the interplane distances compared to the reference data in the initial coating may be due to the dissolution of Mo and Si in the h-ZrB<sub>2</sub> phase, since the total concentration of these elements is small (about 10 at.%). Heating led to a decrease in the interplane distance, due to the fact that the molybdenum and silicon atoms, leaving the h-ZrB<sub>2</sub> lattice, formed an amorphous MoSi<sub>6</sub> phase. Structural changes led to changes in the mechanical characteristics of the coatings. The hardness of the initial sample was 39 GPa. Heating up to 200°C and

400°C led to a drop in hardness as a result of relaxation of internal stresses. Further increase in hardness in the area of 400-800°C and reaching a maximum of 38 GPa, can be attributed to the redistribution of molybdenum and silicon atoms between the ZrB<sub>2</sub>-based crystal phase and the amorphous phase. The decrease in hardness in the area of 800-1000°C is due to an increase in the grain size, which is especially evident at 1000 °C.

The study of amorphous Zr-B-N, Zr-Ta-Si-B-C and Zr-Ta-Si-B-N coatings in the TEM column under heating allowed us to establish the temperatures of the beginning of crystallization, which were 200, 600 and 1000°C, respectively. Moreover, the movement of the crystallization front was recorded at a small increase in the TEM. After heating, the FCC phases TaN or TaC were formed for nitrogen - and carbon-containing coatings, respectively.

Thus, in-situ TEM studies allowed us to determine the optimal compositions of coatings with thermal stability up to 1000 °C, to identify the mechanisms of self-hardening, as well as to evaluate critical temperatures and study the kinetics of crystallization of amorphous coatings.

This work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 0718-2020-0034 of State assignment) in the part of TEM studies.

- [1] Kiryukhantsev–Korneev, F.V., Lemesheva, M.V., Shvyndina, N.V., Levashov, E.A., Potanin, A.Yu. Structure, mechanical properties, and oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC coatings // *Prot. Met. Phys. Chem.* - 2018. - V. 54 (6). - P. 1147–1156.
- [2] Wang, Z., Niu, Y., Hu, C., Li, H., Zeng, Y., Zheng, X., Ren, M., Sun, J. High temperature oxidation resistance of metal silicide incorporated ZrB<sub>2</sub> composite coatings prepared by vacuum plasma spray // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41 (10). – P. 14868–14875.
- [3] Niu, Y., Wang, H., Liu, Z., Hu, C., Wang, X., Zheng, X., Ding, C. Microstructure evolution of ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composite coatings at middle and high temperatures // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. V. 273. P. 30–38.
- [4] Niu, Y., Wang, H., Li, H., Zheng, X., Ding, C. Dense ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composite coating fabricated by low pressure plasma spray (LPPS) // *Ceram. Int.* – 2013. - V. 39. – P. 9773–9777.
- [5] Ren, Y., Qian, Y., Xu, J., Zuo, J., Li, M. Ultra-high temperature oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-20SiC coating with TaSi<sub>2</sub> addition on siliconized graphite // *Ceramics International.* - 2019. V. 45. – P. 15366-15374.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ  
ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ НАНОСЕКУНДНОЙ  
ДЛИТЕЛЬНОСТИ**  
**MODIFICATION OF THE MATERIAL SURFACE LAYER UNDER THE ACTION  
OF HIGH-INTENSITY NANOSECOND ION BEAMS**

Г.Е. Ремнёв

G.E. Remnev

*Инженерная школа новых производственных технологий, Томский политехнический  
университет, пр-т Ленина 30, г. Томск, Россия, remnev@tpu.ru*

The report presents the research results on the use of high-intensity nanosecond ion beams to modify the surface properties of structural materials. The recent work of Tomsk Polytechnic University on the development of high-energy pulsed light ion accelerators for the synthesis of medical isotopes using solid-state targets is presented. Several designs of accelerators with various parameters for practical application are demonstrated.

Высокая импульсная мощность ионных пучков ( $10^6 - 10^9 \text{Вт/см}^2$ ) наносекундной длительности (как правило:  $10^{-8} - 10^{-7}$ с), сравнительно высокая энергия ионов ( $10^5 - 10^6$  эВ), зарядовая компенсация пучка, значительное превышение поперечного размера пучка над глубиной поглощения энергии, переносимой пучком в веществе (в  $10^3 - 10^5$  раз), определяют характер взаимодействия таких пучков с диэлектрическими, полупроводниковыми и металлическими материалами. С одной стороны, они отличаются от характера воздействия непрерывных ионных пучков при ионной имплантации, с другой стороны, от воздействия других импульсных источников энергии: лазерное излучение, электронные пучки, источники плазмы, включающие искровую обработку металлических материалов. Эти отличия связаны, прежде всего, с формированием совокупности вторичных потоков энергии в виде тепловых потоков с высокой величиной скоростей нагрева и остывания за счет теплопроводности для проводящих металлических и полупроводниковых материалов ( $\sim 10^{11} - 10^8$  К/с), высоких величин волн давления, включая ударные волны, образуемые за счет действия термоупругих волн и сил отдачи абляционного материала при потоках энергии более  $10^7-10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Действие этих факторов на некоторые материалы обеспечивает структурное изменение на глубины, многократно (вплоть до  $10^2$  раз) превышающие длины пробега ионов в этих материалах.

В зависимости от величины потока энергии, переносимой мощными ионными пучками (МИП), можно выделить несколько направлений, определяющих практическое использование таких пучков:

- Короткоимпульсная ионная имплантация ( $10^6 - 10^7 \text{Вт/см}^2$ ) в диэлектрические, полупроводниковые и металлические материалы. Поток энергии в импульсе и частота следования импульсов лежат ниже порога оплавления поверхности обрабатываемого материала. В этом случае род иона играет определяющую роль.

- Прямое модифицирование изделий из керамических, металлических материалов ( $10^7 - 10^8 \text{Вт/см}^2$ ) сопровождается оплавлением поверхностного слоя материалов. Род иона в этом и последующих случаях не играет решающей роли. Как правило, используются пучки ионов углерода и протоны. Изменение свойств материалов достигается за счет закалочных эффектов, формирования и действия ударных волн.

- Очистка и активация поверхности изделий из металлических материалов ( $10^6 - 10^8 \text{Вт/см}^2$ ). Это применение пучков рассматривается в комбинации с методами осаждения покрытий с целью повышения адгезионных свойств покрытий.

- Абляция диэлектрических и металлических материалов (более  $10^8 \text{Вт/см}^2$ ). Это физическое явление используется в получении наноразмерных частиц распыляемого материала, в осаждении покрытий сложного химического состава при сверхбыстрой импульсной скорости роста покрытий (более  $0,1 - 1 \text{ см/с}$ ), разработке двигателя космических аппаратов.

В последние годы в Томском политехническом университете развиваются работы по использованию импульсных ускорителей легких ионов с энергией, превышающей единицы МэВ, для синтеза ультракороткоживущих изотопов медицинского назначения. В этом случае поток энергии в импульсе не превышает  $10^6 - 10^7 \text{Вт/см}^2$ , как и в случае короткоимпульсной ионной имплантации. Число импульсов определяется наработкой требуемой дозы того или иного изотопа.

В докладе обсуждаются типы, конструктивные особенности ускорителей, используемых в упомянутых выше исследованиях. Тип диодной системы, в основном, определяет эффективность генерации ионного пучка, тип ускоряемых ионов. Ряд результатов прикладных исследований с использованием источников импульсных МИП определяет высокую перспективу их практического использования.

## NANOSTRUCTURING AT OBLIQUE ANGLE DEPOSITION

O.S. Trushin<sup>1</sup>, A.A. Popov<sup>1</sup>, A.N. Pestova<sup>1</sup>, L.A. Mazaletsky<sup>1</sup>, A.A. Akulov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Valiev institute of physics and technology of RAS, Yaroslavl branch, Universitetskaya  
21, Yaroslavl, Russia, otrushin@gmail.com ;*

<sup>2</sup> *P.G. Demidov Yaroslavl state university, Sovetskaya 14, Yaroslavl, Russia*

The progress in the field of microelectronics is largely due to the improvement of the technology for producing thin films. By controlling the growth of films, one can purposefully change their properties, thereby achieving the required functional characteristics. A promising method for the formation of films with special properties is their nanostructuring during growth. The formation of homogeneous and well-ordered arrays of nanostructures on the surface makes it possible to significantly change the electrophysical, magnetic, and optical properties of the films.

One of the known technological methods allowing to ensure the growth of nanostructures is an oblique angle deposition. This method of producing films has attracted considerable interest in recent years, and many works are devoted to it [1,2]. It has been established that the reason for nanostructuring of films under oblique deposition is the shadowing effect, which consists in the fact that some crystallites suppress the growth of neighbors, intercepting the flow of atoms incident on the surface and, thereby, forming pores. Highly porous conductive thin films might be a promising material for applications in nanocatalysis, nanosensors, and as an electrode in solid state accumulators [3-5]. Oblique angle deposition is also promising technology for tailoring functional characteristics in thin magnetic films[6-8]. The films having easy axis tilted to the surface are of interest for advancement in ultradense magnetic recording. It is known that by varying angle of deposition one can change the magnetic anisotropy direction [7].

Main goal of this work was comparative study the growth mechanisms of thin films of different metals (Co and Al) by oblique angle deposition and finding optimal conditions for nanostructuring. Electron beam evaporation is a suitable technology for such experiments. This method combines a sufficiently high working vacuum and a uniform flow of evaporated material. Experiments on the deposition of metallic films on an inclined substrate were carried out on an Oratoria-9 electron beam evaporation unit. The deposition conditions were the following: base vacuum  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr, electron beam voltage 8 kV, current 0.5 A (for Co films)

and 1.2 A (for Al films). A standard single-crystal silicon wafer with a thermal oxide layer 300 nm thick was used as a substrate. To ensure the same conditions for deposition for different angles of inclination of the substrate, a special tooling was made, which made it possible to simultaneously position 6 samples with variable angles. As obtained experimental samples were further subjected to various types of analysis. The cross section of the film and its surface was investigated by scanning electron microscopy (SEM, Supra 40). Besides that the surface morphology was studied using atomic force microscopy (AFM, SMM-2000).

### Oblique angle deposition of Co films

Cross section of the Co thin film deposited at  $\varphi=85^\circ$  and top view on its surface are shown in Fig.1. One can see that tilted fiber structure is formed at those conditions. One can see that separate Co fibers have a shape of narrow strips with the width of 40 nm and thickness of several nanometers. These fibers are separated by wide pores.

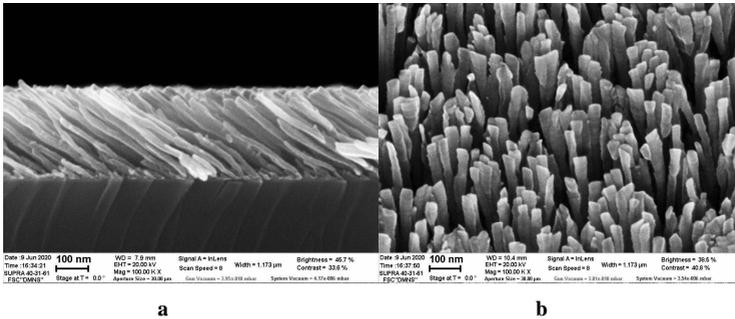


Fig.1 a) Cross section of the Co film and b) top view on its surface. The images obtained using SEM (Supra-40).

These observations are also confirmed by AFM image shown in Fig.2.

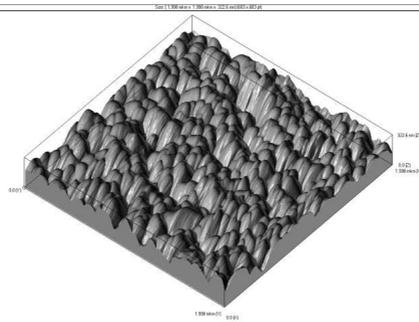


Fig.2 Morphology of Co film. The image obtained using AFM (SMM-2000). Lateral size of the image is 2.0\*2.0 μm.

Analysis of this figure shows that the surface of Co film is a set of inclined nanograins separated by a large number of pores.

### Oblique angle deposition of Al films

Cross section of the Al thin film deposited at  $\varphi=85^\circ$  and top view on its surface are shown in Fig.3. One can see that tilted fiber structure is formed at these conditions. One can see that separate Co fibers have a shape of narrow strips with the width of 40 nm and thickness of several nanometers. These fibers are separated by wide pores.

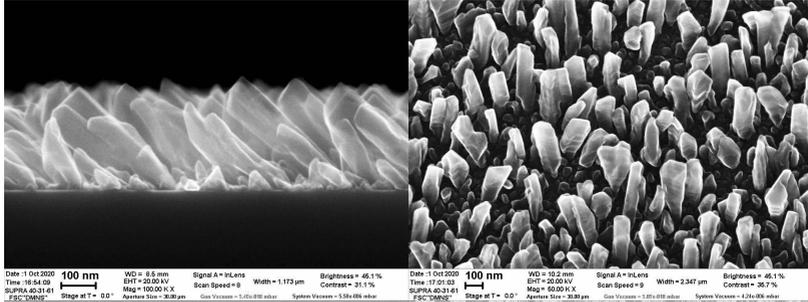


Fig.3 a) Cross section of the Al film and b) top view on its surface. The images obtained using SEM (Supra-40).

These observations are also confirmed by AFM image shown in Fig.4.

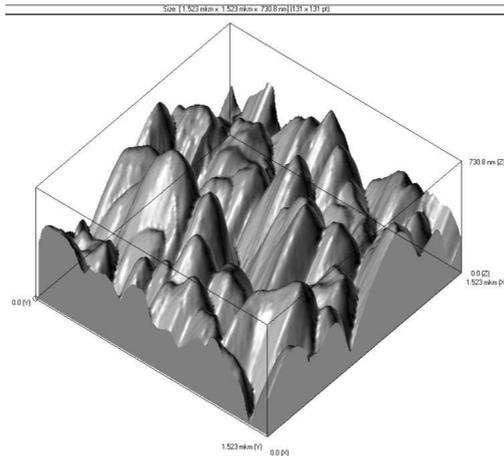


Fig.4. Morphology of Al film. The image obtained using AFM (SMM-2000). Lateral size of the image is 1.5\*1.5  $\mu\text{m}$ .

Analysis of this figure shows that the surface of Al film is a set of inclined nanograins separated by a large number of pores. Due to the specificity of the atomic force microscopy technique (during scanning, the probe can only make vertical displacements), the resulting image of the sample surface is somewhat different from that obtained by scanning electron microscopy. In particular, in Fig.4, several grains merge into a single conglomerate and the grain size is slightly larger than in Fig.3. However, the general nature of the growth pattern is quite consistent.

### **Conclusion**

Thus, as a result of the experiments, it was found that at large angles of inclination of the substrate (more than 70°), nanostructuring of aluminum and cobalt films occurs. Optimal nanostructuring conditions are achieved at the substrate slope angle of 85°. In this case, an inclined fibrous structure with fiber sizes up to 100 nm is formed. This morphology can be promising for applications in the field of nanosensors and nanocatalysis, as well as for the creation of optically active surfaces and as an anode material for lithium-ion batteries.

### **Acknowledgement**

Reported study was carried out under State Programs #0066-2019-0003 of the Ministry of Science and Higher Education of Russia on the equipment of the center for collective use of the scientific equipment «Diagnostics of micro- and nanostructures».

1. A. Barranco, A. Borrás, A.R. González-Elipe, A. Palmero, *Progress in Materials Science*. 76 (2016) 59.
2. M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films*, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
3. B.C. Hubartt, X. Liu and J.G. Amar, *J. of Appl. Phys.* 114 (2013) 083517.
4. L. Li, X. Xu, H. Chew, X. Huang, X. Dou, S. Pan, G. Li, L. Zhang., *J. of Phys. Chem. C*. 112, (2008), 5328.
5. S.K. Sharma, Min-Sik Kim, D.Y. Kim, Jong-Sung Yu, *Electrochimica Acta*. 87 (2013), 872.
6. J.L. Bubendorff, S. Zabrocki, G. Garreau, S. Hajjar, R. Jaafar, D. Berling, A. Mehdaoui, C. Parri, G. Gewinner, *Europhys. Lett.*, 75 , 2006, 119.
7. A. Lisfi, J. C. Lodder, H. Wormeester, B. Poelsema, *Physical Review B* 66, (2002) 174420.
8. F. Tang, D.-L. Liu, D.-X. Ye, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, A. Vijayaraghavan, *Journal of Applied Physics*, 93, 2003, 4194.

## FOCUSED ION BEAM GRAPHENE PATTERNING AND NANOPARTICLE DEPOSITION FOR PLASMONIC APPLICATIONS

S.M. Novikov<sup>1</sup>, J. Fiutowski<sup>2</sup>, N.V. Doroshina<sup>1</sup>, A.V. Arsenin<sup>1</sup>, V.S. Volkov<sup>1</sup>  
and V.N. Popok<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>*Center for Photonics and 2D Materials, Moscow Institute of Physics and Technology,  
141700 Dolgoprudny, Russian Federation;*

<sup>2</sup>*Mads Clausen Institute, University of Southern Denmark, 6400 Sønderborg, Denmark;*

<sup>3</sup>*Department of Materials and Production, Aalborg University, 9920 Aalborg, Denmark*

Metal nanoparticles (NPs), especially those of coinage metals, attract a lot of attention for applications in sensing and imaging due to the phenomenon of localized surface plasmon resonance (LSPR) allowing to significantly increase the detection efficiency [1, 2]. For example, in surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) an enhancement factor (EF) of  $10^9$ - $10^{10}$  can be reached using the matrixes with NPs, thus, pushing the detection limits to nano and pico mole concentrations of an analyte [2-4]. It was also shown that creation of so-called hot spots, the subwavelength regions of high electromagnetic field, further promotes SERS sensitivity [4, 5]. Therefore, a lot of research is currently focused on a design of plasmonic hot spots.

There are different approaches for formation of nanostructure arrays or aggregates enabling hot spots. One of the recent tendencies is to utilize graphene, a 2D material with a number of unique properties. It was shown that graphene is an excellent substrate for plasmonic NPs owing to its transparency and atomically thin nature [6]. There were several methods for deposition and anchoring of metal NPs developed also tuning the LSPR due to the interaction with graphene [7, 8]. An approach of the current paper authors proposes nanoscale modification of graphene by focused ion beam (FIB), formation of ordered arrays of defects (nanoholes), followed by deposition of size-selected silver NPs produced by gas-phase aggregation [9]. The gas aggregation method is known for the capability to synthesise very pure and monocrystalline NPs facilitating stability of their properties over long period of time [10, 11]. Randomly deposited NPs are tended to diffuse on atomically flat graphene surface until meeting the defect areas (holes) forming aggregates, which can serve as hot spots enhancing SERS. Preliminary results of this approach were published in [12] showing its efficiency. In the current work, further results on utilization of this approach are presented.

Commercial graphene (from Graphenea Semiconductor) grown by chemical vapour deposition on hBN/Si substrates was used. The patterns with arrays of nanoholes having periods of 170 and 300 nm were produced using focused Ga<sup>+</sup> ion beam with energy of 30 keV. Typical

atomic force microscopy (AFM) image of the pattern is shown in Figure 1. For comparison, the same patterns were also made on bare silicon surface. Silver NPs were produced utilising magnetron sputtering cluster apparatus (MASCA) [13], size-selected (approximately 15 nm in diameter) and soft-landed on both patterned Si and graphene. Size filtering was performed by electrostatic quadrupole mass selector. Therefore, the NPs under the deposition process were either positively or negatively charged. SERS properties were studied using Horiba LabRAM HR Evolution confocal Raman microscope utilizing laser with wavelength of 632.8 nm and power of 0.35 mW. The measurements were carried out on the samples kept in ambient atmosphere for 14 days after the fabrication, which were then covered by ethanol solution of Rhodamine 6G with 1 micromole concentration and dried under ambient conditions.

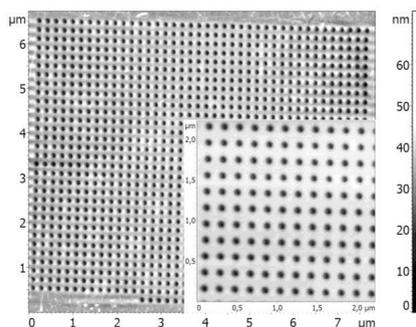


Figure 1. AFM image of hole array produced in graphene. Insert shows magnified area of the pattern.

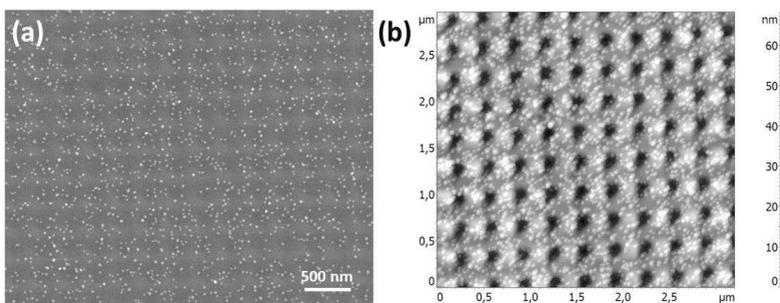


Figure 2. (a) Scanning electron microscopy (SEM) and (b) AFM images of Ag NPs on patterned Si.

As can be seen in Figure 2, the NPs deposited on patterned Si are located randomly with no gathering around the holes, i.e. not creating potential hot spots for SERS. For the case of graphene, an unexpected arrangement of the as-deposited NPs is found: the arrays of holes are

almost free of NPs while the surface around the patterns is densely covered by the NPs (Figure 3). The same phenomenon is found for both negatively and positively charged NPs. Thus, one can conclude that it is not related to a specific electrostatic charge, which could be created by the FIB treatment. The graphene areas modified by Ga<sup>+</sup> ions repel NPs of both polarities coming to the surface with so-called “thermal velocities”, i.e. under the soft-landing conditions. The nature of this phenomenon is unclear and requires further investigation. Second round of deposition leads to an expected scenario; the NPs make aggregates in and around the holes within the patterned area while randomly located outside as can be seen in Figure 4(a). At room temperature, atomically flat graphene surface does not create significant diffusion barriers and Ag NPs can migrate over the distances of several tens nm becoming catch by the FIB-created defects.

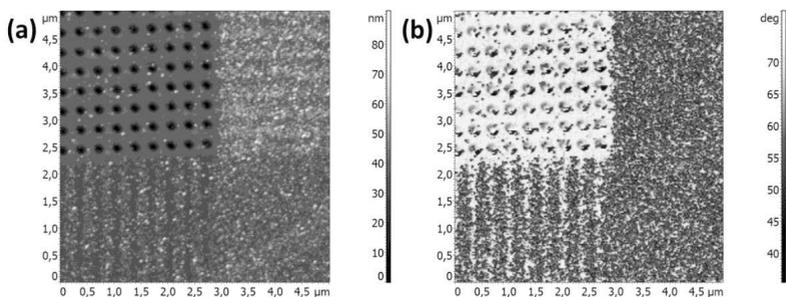


Figure 3. AFM (a) height and (b) phase images of Ag NPs on patterned graphene and around.

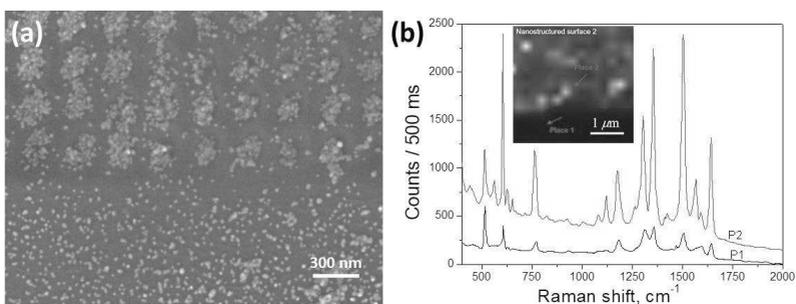


Figure 4. (a) SEM image of patterned graphene with Ag NPs aggregated in the holes (top) while randomly located outside the pattern (bottom) and (b) Raman spectra of Rhodamine 6G obtained from places outside P1 and inside P2 the patterned area. Insert shows SERS image for respective areas.

Typical SERS spectra obtained from the areas of unmodified graphene and nanostructured one both covered by Ag NPs are shown in Figure 4(b). For the unmodified graphene randomly

covered by the NPs (spectrum P1 in Figure 4(b)), the analytical EF [14] is estimated to be  $\approx 4.7 \times 10^4$  compared to ordinary Raman measurements at the same experimental parameters, while for the area patterned by FIB with the NP agglomerates providing hot spots (spectrum P2 in Figure 4(b)) EF is calculated to be  $\approx 2.8 \times 10^5$ . The SERS image presented in insert of Figure 4(b) shows a considerable contrast between the patterned (top) and unmodified (bottom) graphene also indicating individual hot spots with very high intensity in the FIB-modified area.

In conclusion, the obtained results show that combining the graphene nanoscale modification using FIB with gas aggregated silver NP deposition provides an efficient way for the formation of matrixes with advanced plasmonic properties to be applied in sensing and imaging technologies.

**Acknowledgment:** We gratefully acknowledge financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. 0714-2020-0002) and the Russian Foundation for Basic Research (20-07-00475 and 20-07-00840).

1. W.A. Murray, W.L. Barnes, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3771.
2. J. Mosquera, Y. Zhao, H.-J. Jang, N. Xie, C. Xu, N.A. Kotov, L.M. Liz-Marzan, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2019) 1902082.
3. J. Langer, S.M. Novikov, L.M. Liz-Marzán, *Nanotechnol.* 26 (2015) 322001.
4. T.Y. Jeon, D.J. Kim, S.-G. Park, S.-H. Kim, D.-H. Kim, *Nano Converg.* 3 (2016) 3.
5. D. Radziuk, H. Moehwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 21072.
6. D.K. Polyushkin, J. Milton, S. Santandrea, S. Russo, M.F. Craciun, S.J. Green, L. Mahe, C. P. Winolve, W.L. Barnes, *J. Opt.* 15 (2013) 114001.
7. J. Zhu, Q.H. Liu, T. Lin, *Nanoscale* 5 (2013) 7785.
8. Z. Osváth, A. Pálkás, G. Piszter, G. Molnár, *Materials* 13 (2020) 4660.
9. V.N. Popok, O. Kylian, *Applied Nano* 1 (2020) 25.
10. S.M. Novikov, V.N. Popok, A.B. Evlyukhin, M. Hanif, P. Morgen, J. Fiutowski, J. Beermann, H.-G. Rubahn, S.I. Bozhevolnyi, *Langmuir* 33 (2017) 6062.
11. V.N. Popok, S.M. Novikov, Yu.Yu. Lebedinskij, A.M. Markeev, A.A. Andreev, I.N. Trunkin, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, *Plasmonics* 16 (2021) 333.
12. S.M. Novikov, V.N. Popok, J. Fiutowski, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1461 (2020) 012119.
13. V.N. Popok, L. Gurevich, *J. Nanopart. Res.* 21 (2019) 171.
14. E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13794.

## TEM STUDY OF Y-Ti-O AND Y-Al-O IN ODS ALLOYS IRRADIATED WITH SWIFT HEAVY IONS

E.A. Korneeva<sup>1</sup>, A. Ibrayeva<sup>2</sup>, J.O'Connell<sup>3</sup>, A.Mutali<sup>1</sup>, A.S. Sohatsky<sup>1</sup>, T.N. Vershinina<sup>4</sup>,  
V.A. Skuratov<sup>1,5,6</sup>, M.Zdorovets<sup>2</sup>, L.S. Alekseeva<sup>7</sup>, A.V. Nokhrin<sup>7</sup>

<sup>1</sup>*FLNR, JINR, Joliot-Curie str., 6, Dubna, Moscow region, Russia, ekorneeva@jinr.ru*

<sup>2</sup>*Nur-Sultan Branch of INP, 2/1 Abylay Khan Ave, Nur-Sultan, Kazakhstan*

<sup>3</sup>*CHRTEM, NMU, University Way, 124, Port Elizabeth, South Africa*

<sup>4</sup>*FLNP, JINR, Joliot-Curie str., 6, Dubna, Moscow region, Russia*

<sup>5</sup>*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe Sh., 31, Moscow, Russia*

<sup>6</sup>*Dubna State University, Universitetskaya str., 19, Dubna, Russia*

<sup>7</sup>*Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod, Gagarin Avenue, 23, Nizhniy Novgorod, Russia*

In recent years, nuclear industry development must be response to new requirements of safety, sustainability and effectiveness. The operating conditions of nuclear reactors of new design would tend to more damage operation mode, in particular, high temperature and high doses. Oxide dispersion strengthened (ODS) alloys now have been widely investigated as perspective constructive materials for fuel claddings in Generation IV nuclear reactors due to their high values of high temperature creep resistance and resistance to irradiation swelling [1-3]. High operation properties of ODS alloys are due to nanosized dielectric particles based mainly on yttrium oxides embedded in the metallic matrix. These thermostable nanosized particles are responsible for resistance to dislocation motion that regulate high-temperature creep resistance and tensile properties at high temperatures as well as provide swelling resistance while acting as sinks for radiation defects. Nowadays most literature data are devoted to study structure stability of ODS alloys under neutron and low-energy ion irradiation that didn't show any significant effect on the ODS structure [4,5]. At the same time apart from neutron irradiation cladding materials in reactor core will contact with fission fragments (FF) that can dramatically affect the structure of dielectric materials even down to complete amorphization due to high levels of electronic excitation [6]. Therefore, studying the structure behavior of oxide nanoparticles in metallic matrix under FF impact can broaden the idea of operational limits and conditions of ODS steels for new reactors. The aim of present study is the complex investigation of radiation stability of nanostructured Y-Ti-O and Y-Al-O compounds embedded in metallic matrix and as separate oxides at a broad range of electronic stopping power and ion fluences.

In present work different yttrium oxides composition that can be presented in ODS steels were studied. Swift heavy ion irradiation (167 MeV Xe, 107 MeV Kr and 710 MeV Bi ions) simulating FF impact as well as 46 MeV Ar ion irradiation were performed at the IC-

100 and U-400 cyclotrons (FLNR, JINR, Dubna). Additional irradiation experiments with 220 MeV Xe ions were performed at the DC-60 cyclotron (INP, Nur-Sultan, Kazakhstan). In order to vary electronic energy loss levels aluminum degraders of different thickness were used during irradiation. Irradiation experiments were made using conventional ODS steel specimens, Y-Al-O powder deposited on TEM grids and pressed Y-Al-O powder as well.

After 107 MeV Kr and 167 MeV Xe ions irradiation individual latent tracks were registered in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> particles embedded in ODS steels without reference to the steel type. The latent tracks parameters were found and latent track diameter dependency on electronic stopping power was obtained according to TEM observations (Fig.1). The threshold electronic energy loss for latent track formation in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was found at the range of 7,4-9,7 keV/nm.

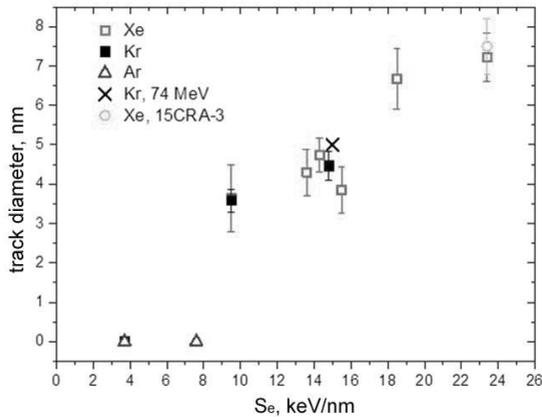


Fig.1 Latent track diameter dependency on electronic energy loss in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: squares and triangles are the results obtained on EP450 ODS steel, green circle – 15CRA-3 ODS steel and × - is the result from [7].

Obtained experimentally latent track parameters in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by TEM are in good agreement with results of thermal spike model. With increasing fluence to  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  latent tracks in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> began overlapping and oxide particles become amorphous. Post-irradiation annealing of irradiated ODS steels has no effect on amorphous structure of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> particles.

Previous results [8] show that YAM particles are more stable than Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxides under SHI irradiation: no latent tracks can be observed in the oxides and the structure remains

Previous results [8] show that YAM particles are more stable than Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxides under SHI irradiation: no latent tracks can be observed in the oxides and the structure remains crystalline that is confirmed by the presence of moiré contrast at HRTEM image (Fig. 2, left). With increasing fluence to 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> YAM particles in ODS steel become amorphous. At the same time TEM observations of separated SHI-irradiated YAM particles show the presence of amorphous latent tracks in the structure (Fig 2, right). It should be noted that according to XRD analysis of the pressed YAM powder the proportion of amorphous phase is increasing with ion fluence and starting with 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> YAM structure is completely amorphous. Difference in obtained results may be due to the more effective heat transfer in case of ODS steel in comparison with individual oxide particles.

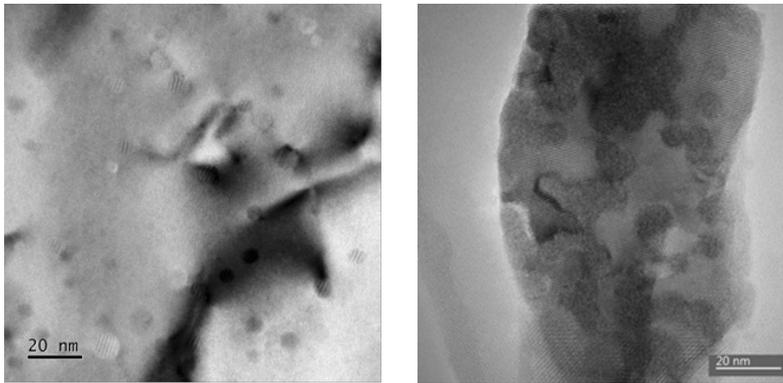


Fig.2 HRTEM image of KP4 ODS steel irradiated with  $1 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> of 167 MeV Xe ions (left) and HRTEM image of separated YAM particle irradiated with  $1 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> of 220 MeV Xe ions (right).

1. K.L. Murty, I. Charit. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities // *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 189–195.
2. S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi, T. Kobayashi. Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels // *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 702–706.
3. S. Ukai, M. Fujiwara. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments // *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 749–757.
4. N. Akasaka, S. Yamashita, T. Yoshitake, S. Ukai, A. Kimura. Microstructural changes of neutron irradiated ODS ferritic and martensitic steels. In: *Journal of Nuclear Materials*. 2004, 1053–1056.
5. J. He, F. Wan, K. Sridharan, T.R. Allen, A. Certain, V. Shutthanandan, Y.Q. Wu. Stability of nanoclusters in 14YWT oxide dispersion strengthened steel under heavy ion-irradiation by atom probe tomography // *J. Nucl. Mater.* 455 (2014) 41–45.

6. S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 191 (2002) 758–766.
7. I. Monnet, C. Grygiel, M.L. Lescoat, J. Ribis. Amorphization of oxides in ODS steels/materials by electronic stopping power // *J. Nucl. Mater.* 424 (2012) 12–16.
8. K. Kornieieva, V. Skuratov, A. Sohatsky, J.H. O'Connell, Y. Golovin, V. Korenkov, J.H. Neethling. Nanomechanical testing of ODS steels irradiated with 1 MeV/amu heavy ions // *Philos. Mag.* 96 (2016) 3430-3441.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ  
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА  
EFFECT OF ION IRRADIATION ON CATHODOLUMINESCENCE OF  
HEXAGONAL BORON NITRIDE**

Yu. Petrov<sup>1</sup>, O. Vyvenko<sup>1</sup>, O. Gogina<sup>1</sup>, K. Bolotin<sup>2</sup>, S. Kovalchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of physics, Saint-Petersburg state university, Universitetskaya nab. 7/9, Saint-Petersburg, Russia,  
e-mail: y.petrov@spbu.ru;*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany*

Hexagonal boron nitride (h-BN) is a promising material for the fabrication of single photon emitters [1]. Two main spectral emission bands in this material with zero phonon peaks at approximately 2.0 eV and 4.1 eV were demonstrated to possess such property. The origin of these luminescence bands was ascribed to diverse as-grown point-like defects such as vacancies, carbon and oxygen impurities, their complexes or dangling bonds [2-5] and is still under discussion.

The impact of the formation of native point defects and their complexes with impurities under the irradiation with sufficiently high energy ions on luminescence spectra is well known and well investigated phenomenon for many semiconductors. In contrast to that, state-of-the-art knowledge on the effect of ion irradiation on the luminescence of h-BN are very scant [6]. Meanwhile, the search of an ion beam technology, which may allow one to produce not only the defects with desirable luminescent properties, but also with their desirable localization design, is an attractive challenge of the modern ion-matter interaction researches. In this report we present our first results of the investigation of the impact of irradiation with focused Ga<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> ion beams on the luminescence of h-BN.

We used Ga focused ion beam system Zeiss Auriga and helium ion microscope Zeiss Orion. Thin plates of hexagonal boron nitride were prepared from high quality single crystal by means of exfoliation and then transferred to the substrate, which was a silicon nitride film on silicon. The thickness of each plate was measured by means of atomic force microscope and was found to be from 14 to 170 nm. Samples were locally irradiated with 30 keV Ga ions at ion fluence ranging from 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> to 2×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, and with 30 keV He ions at ion fluence ranging from 5×10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> to 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Simulation with SRIM [7] shows that projected range of the helium ions at this energy well exceeds the thickness of the irradiated sample, but for gallium ions it's of approximately 20 nm, whereas the thickness of Ga-irradiated sample was 170 nm.

Cathodoluminescence (CL) investigations were performed using Zeiss Supra SEM equipped with Gatan MonoCL 3 system for CL measurements at electron energy of 5 keV. Simulation with CASINO [8] shows that electron energy losses within h-BN layer slightly increases with the depth, even for 170-nm-thick sample. Therefore, we can expect that CL is excited across the whole h-BN layer.

CL spectrum of pristine boron nitride (left spectrum in figure 1) consists of two series of peaks with main maxima at 2.0 eV and 2.9 eV. Besides, an additional broad CL band with non-resolved fine structure centered at around 4.1 eV appeared in the spectrum after the deposition of carbon-containing film onto the sample surface (right spectrum in figure 1). Therefore, we can conclude that these lines are related to the carbon impurity, which diffuses into the sample from the surface.

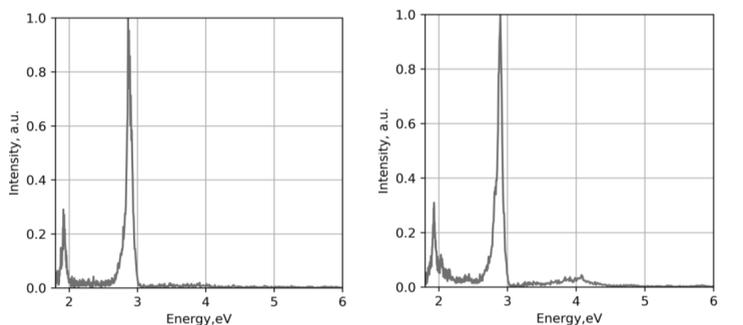


Figure 1. CL spectra of 170-nm-thick h-BN on silicon nitride: pristine sample (left) and sample after hydrocarbon deposition (red line).

The irradiation with both Ga and He ions resulted in decrease of the intensity of all CL lines (figure 2). Under the irradiation with Ga ions at fluence of  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  the intensity decreased by an order, and CL line at 2.9 eV line was least sensitive to the irradiation among all other lines. Under the He ion irradiation CL intensity decreased significantly slower with the ion fluence than in the case of Ga: the ion fluence over  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  was required to decrease the intensity by an order of magnitude.

The decrease of intensity after Ga irradiation was the most prominent for 4.1 eV series. This fact is in good agreement with above-mentioned suggested origin of this CL band as the carbon diffused from the surface, since the projected range for 30 keV Ga is less than the thickness of Ga-irradiated sample of 170 nm. Two possible explanations of the decrease of CL intensity after irradiation are discussed: decrease of the concentration of luminescence centers and formation of traps, which assist non-radiative recombination.

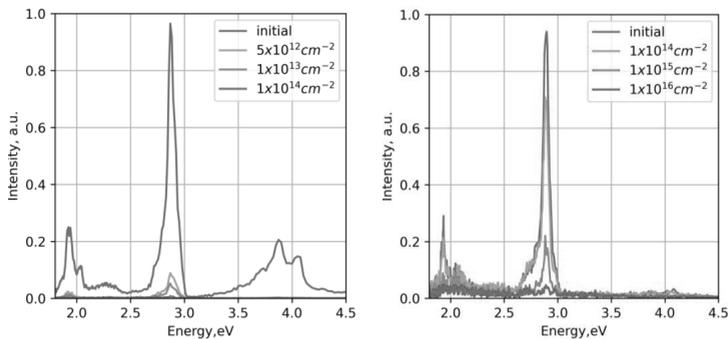


Figure 2. CL spectra of ion irradiated samples: irradiation with Ga (left) and He (right). Ion fluences are shown in legend.

Numerical simulation showed that the maximum density of Ga ion-induced displacements was two orders of magnitude higher than the He one explaining, thus, the sensitivity difference to the ion fluence between the ions.

In conclusion, we report preliminary results demonstrating that the intensity of extrinsic CL lines in hBN can be varied in controllable manner across the depth or laterally by means of the proper choice of the ion mass (Ga or He) and of the irradiation fluence, or by means of electron or ion beam induced carbon deposition. Variations of the ion energies, thermal treatment and ambient could expand technological tools to perform local control of the luminescent properties of hBN with the help of the focused ion beams.

Experimental results were obtained using the equipment of Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology of Saint-Petersburg state university.

1. R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L.H.G. Tizei, and A. Zobelli, *Nano Letters* 16, (2016), 4317–4321
2. T. Korona, M. Chojecki, *International Journal of Quantum Chemistry* 119(14), (2019), e25925
3. L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoite, A. Alkauskas, and C.G. Van de Walle, *Physical Review B* 97, (2018), 214104
4. T. Pelini, C. Elias, R. Page, et al. *Physical Review Materials* 3, (2019), 094001
5. M.E. Turiansky, and C.G. Van de Walle, *Journal of Applied Physics* 129, (2021), 064301
6. N. Chejanovsky, M. Rezaei, F. Paolucci, *Nano Letters* 16, (2016), 7037–7045
7. J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, (2010), 1818–1823
8. D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning* 29, (2007), 92–101

## TRACK FORMATION IN INSULATORS UNDER NORMAL AND GRAZING INCIDENCE SWIFT HEAVY ION IMPACTS

R.A.Rymzhanov<sup>1,2</sup>, N.Medvedev<sup>3,4</sup>, A.E. Volkov<sup>1,5</sup>

*\*1) Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Moscow  
Region, Russia, e-mail: [rymzhanov@jinr.ru](mailto:rymzhanov@jinr.ru);*

*2) The Institute of Nuclear Physics, Ibragimov St. 1, 050032 Almaty, Kazakhstan;*

*3) Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8,  
Czech Republic;*

*4) Institute of Plasma Physics, Czech Academy of Sciences, Za Slovankou 3, 182 00  
Prague 8, Czech Republic;*

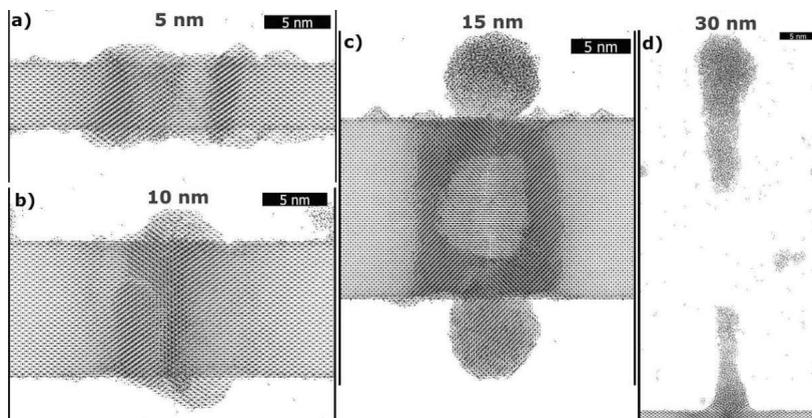
*5) P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Leninskij pr.,  
53,119991 Moscow, Russia.*

Swift heavy ions (SHI) penetrating through a solid in the electronic stopping regime can be used as a versatile tool for nanometric structuring of materials [1]. Exchanging energy and particles with an environment, the surface reacts in a special way to the strong perturbation caused by an SHI, forming inhomogeneity in the parameters of the excited electronic and ionic systems along the ion trajectory. Responses of thin layers and surfaces to the SHI irradiation are still not fully understood despite active experimental investigations. Also, recent studies demonstrated that irradiations with SHIs under grazing angle incidence can be effectively used for creation of extended periodical chains of hillocks [2] or grooves [3] on a surface of dielectrics.

In the present work, we study theoretically picosecond kinetics of damage formation in CaF<sub>2</sub> thin films and near-surface regions irradiated with high-energy heavy ions under normal and grazing incidence. In order to reveal mechanisms of surface structure changes, we apply recently developed multiscale model describing the kinetics of material excitation in a vicinity of a SHI trajectory without free parameters. The approach consists of a Monte Carlo code (TREKIS [4]) of the electronic and lattice excitation in a SHI track, and a Molecular Dynamics (MD) model of subsequent lattice response [5].

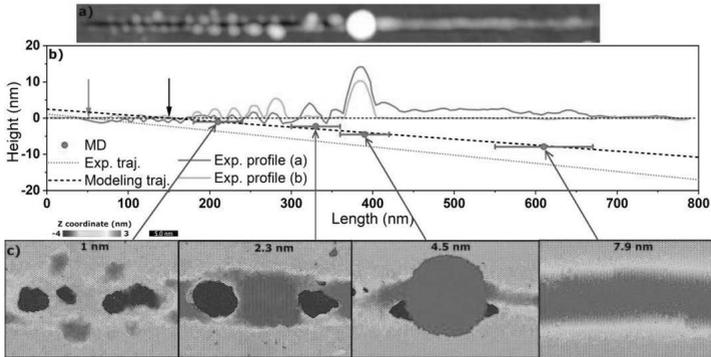
To study thin film effects, we performed several sets of simulations involving samples of different thicknesses. **Figure 1** shows the results of MD simulations for CaF<sub>2</sub> layers after the ion passage. Thicknesses ranging from 5 to 30 nm are considered. A through hole of ~8

nm in diameter after 200 MeV Au ion passage in this case is formed in the 5 nm sample. The 10 nm target demonstrates formation of a small semi-spherical hillock. At the thickness of 15 nm, simulations show formation of almost spherical hillocks, as it was observed experimentally in [6] and numerically in [7]. Increase of the thickness up to 30 nm leads to emission of a nanocluster. It agrees well with experimental observation of ejection of nanoparticles of 5-10 nm in size under SHI irradiation in CaF<sub>2</sub> in Ref. [8].



**Figure 1** MD simulations of 200 MeV Au ion passage in CaF<sub>2</sub> films of different thickness: (a) – 5 nm, (b) – 10 nm, (c) – 15 nm, (d) – 30 nm.

Grazing ion impact in CaF<sub>2</sub> was studied by means of a simulation of ion trajectories at different depths parallel to the sample surface. At the beginning of 100 MeV Pb ion trajectory (depth ~1 nm, **Figure 2**), strong protrusion of hot liquid material from the excited area is resulting in ejection of small nanoclusters and finally forming groove-like defect structure on the sample surface surrounded by crystalline hillocks. Larger depths result in increase of liquid material amount involved in protrusion from the surface, leading to collapse of nanojets and formation of nanohillocks on top of the groove. The critical depth of strong ejection of a liquid material is ~5 nm and roughly corresponds to the radius of molten zone initiated by an SHI passage. At this depth, the formation of a large hillock of 10-15 nm in height is observed. At larger depth, the protrusion of a material is not so strong resulting in formation of extended continuous roll-like structure.



**Figure 2** (a) AFM image of a  $\text{CaF}_2$  surface irradiated with  $\sim 100$  MeV Pb ions under  $1.3^\circ$  angle of incidence [3] (b) Longitudinal profile of a surface track [3]. (c) MD simulations of 100 MeV Pb ion passage in  $\text{CaF}_2$  at different depths parallel to surface. Atoms colored according to their Z coordinate, while surface is at  $Z = 0$ .

In conclusion, we have studied the influence of a thin film thickness on SHI induced defects on a surface: thinnest layers form a through hole, semispherical and spherical hillocks are created after an ion impact at middle thicknesses, whereas nanoparticle emission occurs from thick layers. The impact of an SHI under a grazing incidence angle results in formation of a groove-like structure surrounded by hillocks followed by a single protrusion. The groove is a result of strong expulsion of a molten material from a track region, which occurs at a depth where molten zone reaches the surface.

Results of our investigations agree well with the recent experimental observations. These new insights into the mechanisms of extreme excitation of surface and interface regions give a possibility of a better control and production of nano-objects by manipulating the parameters of targets and ion beams.

The work was funded by the Russian Science Foundation (grant 20-72-00048). This work has been carried out using computing resources of the Federal collective usage center Complex for Simulation and Data Processing for Mega-science Facilities at NRC “Kurchatov Institute”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

- [1] F.F. Komarov, *Physics-Uspexhi*. 60 (2017) 435–471.
- [2] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, T. Roll, H. Lebius, M. Schleberger, *NIMB*. 267 (2009) 1386–1389.
- [3] E. Gruber, P. Salou, L. Bergen, M. El Kharrazi, E. Lattouf, C. Grygiel, et al., *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016) 405001.
- [4] N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 355303.
- [5] R. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 475301.
- [6] N. Ishikawa, T. Taguchi, N. Okubo, *Nanotechnology*. 28 (2017) 445708.
- [7] R.A. Rymzhanov, J.H. O’Connell, A. Janse Van Vuuren, V.A. Skuratov, N. Medvedev, A.E. Volkov, *J. Appl. Phys.* 127 (2020).
- [8] I. Alencar, M. Hatori, G.G. Marmitt, H. Trombini, P.L. Grande, J.F. Dias, et al., *Appl. Surf. Sci.* 537 (2021) 147821.

## ON TRACK CORE FORMATION IN LITHIUM FLUORIDE CRYSTALS IRRADIATED WITH SWIFT HEAVY IONS

M.V. Sorokin<sup>1</sup>, K. Schwartz<sup>2</sup>, S.O. Aisida<sup>3</sup>, I. Ahmad<sup>3</sup>, M. Izerrouken<sup>4</sup>, A.N. Khodan<sup>5</sup>

<sup>1</sup> National Research Centre 'Kurchatov Institute', Moscow, Russia, m40@lab2.ru;

<sup>2</sup> GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, Germany;

<sup>3</sup> National Centre for Physics, Islamabad, Pakistan;

<sup>4</sup> Nuclear Research Center of Draria, Algiers, Algeria;

<sup>5</sup> A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia.

Swift ions, passing a lithium fluoride crystal in the electronic stopping regime, effectively produce Frenkel pairs in the anion sublattice. Beside such defect halo around the projectile trajectories, the heavy ions, having the linear energy transfer above 10 keV/nm, produce also the track core – a narrow damaged region, which can be revealed with chemical etching, TEM, SAXS, SFM, and other techniques. In order to explain the morphology and creation mechanism of the track core kinetics of the point defects is considered with account of the transient local heating (thermal spike) and the corresponding thermoelastic field.

The radiation defect ensemble can be described by distribution functions  $f_*$ ,  $f_n$ , and  $h_n$ , which depends on time  $t$  and distance from the projectile trajectory  $r$ . The first one  $f_*(r, t)$  corresponds to the atomic concentration of anion vacancies before binding with electrons in the ground state. The lifetime  $\tau_*$  of the ionized ( $v_d^+$ ) or excited ( $F^*$ ) state of them should be enough at least for several tens of diffusion jumps before transformation into  $F$  centers, which are stable at room temperature due to the high migration energy. The function  $h_n(r, t)$  describes distribution of the  $H$  centers (anion interstitials), which remain mobile. Both kinds of the mobile point defects can diffuse and participate in recombination and aggregation processes [1,2]

$$\frac{\partial f_*}{\partial t} = -\frac{\omega}{r} \frac{\partial(rj_F)}{\partial r} - \frac{f_*}{\tau_*} - D_F f_* \left( 4r_F(1)f_* + \sum_{n=1}^{\infty} r_F(n)f_n + \sum_{n=1}^{\infty} r_H(n)h_n \right) - D_H h_1 r_F(1)f_* \quad (1)$$

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} = -\frac{\omega}{r} \frac{\partial(rj_H)}{\partial r} - D_H h_1 \left( 3r_H(1)h_1 + \sum_{n=1}^{\infty} r_H(n)h_n + \sum_{n=1}^{\infty} r_F(n)f_n \right) - (D_H r_F(1) + D_F r_H(1))h_1 f_* + D_F f_* r_H(2)h_2 \quad (2)$$

where  $D_F$  and  $D_H$  are the diffusion coefficients of  $F^*$  and  $H$  respectively;  $r_F$  and  $r_H$  are the reaction factors, describing the interactions between the defects;  $\omega$  is the atomic volume. Evolution of complex defects, which are assumed to be immovable, is governed by aggregation and shrinking due to capturing of the corresponding mobile defects. The capturing is irreversible at room temperature and the reaction rate equations for vacancy centers read:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_1}{\partial t} &= \frac{1}{\tau_*} f_* - D_F f_* r_F(1) f_1 + D_H h_1 (r_F(2) f_2 - r_F(1) f_1) \\
\frac{\partial f_2}{\partial t} &= D_F f_* (r_F(1) f_1 + 2r_F(1) f_* - r_F(2) f_2) + D_H h_1 (r_F(3) f_3 - r_F(2) f_2) \\
\frac{\partial f_n}{\partial t} &= D_F f_* (r_F(n-1) f_{n-1} - r_F(n) f_n) \\
&\quad + D_H h_1 (r_F(n+1) f_{n+1} - r_F(n) f_n), \quad n \geq 3
\end{aligned} \tag{3}$$

Kinetics of the complex interstitial defects can be described similarly:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial h_2}{\partial t} &= D_H h_1 (2r_H(1) h_1 - r_H(2) h_2) + D_F f_* (r_H(3) h_3 - r_H(2) h_2) \\
\frac{\partial h_n}{\partial t} &= D_H h_1 (r_H(n-1) h_{n-1} - r_H(n) h_n) \\
&\quad + D_F f_* (r_H(n+1) h_{n+1} - r_H(n) h_n), \quad n \geq 3
\end{aligned} \tag{4}$$

Defect currents  $j_F$  and  $j_H$  in the Eqs. (1)-(2) are raised by the gradient of the corresponding chemical potentials, that gives

$$\omega j_F = -D_F \frac{\partial f_*}{\partial r} - D_F f_* \left( S_F \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U_F}{\partial r} \right) \tag{5}$$

$$\omega j_H = -D_H \frac{\partial h_1}{\partial r} - D_H h_1 \left( S_H \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U_H}{\partial r} \right) \tag{6}$$

where  $S_F$  and  $S_H$  are the thermodiffusion (Soret) coefficients;  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature;  $U_F$  and  $U_H$  are the elastic energies of the mobile defects [3]. For cubic symmetry and the dilatation center model for point defects, their energy in the elastic field can be written as:

$$U_F = -\Omega_F p, \quad U_H = -\Omega_H p \tag{7}$$

Here  $p$  is the hydrostatic pressure;  $\Omega_F$  and  $\Omega_H$  are the dilatation volumes of  $F^*$  and  $H$  correspondingly. Although the elastic energy can be associated with various effects, including ionization, the lattice swelling due to the defects, and additional electrostatic forces can arise for charged defects, here we restrict ourselves with thermal expansion, induced by the transient local heating  $\Delta T$  due to the projectile energy deposition. Assuming instantaneous elastic relaxation of the infinite medium, surrounding the heated region, we can obtain the following result for the pressure [2]:

$$p(r, t) = 2\alpha_L B \frac{1-2\sigma}{1-\sigma} \Delta T(r, t) \tag{8}$$

where  $\alpha_L$  is the linear thermal expansion coefficient,  $B$  is the bulk modulus, and  $\sigma$  is the Poisson ratio.

In order to evaluate the heating  $\Delta T$  we used the simplest linear solution for the lattice cooling down:

$$\Delta T(r, t) = \frac{S_e / \rho C}{4\pi\xi} \exp\left(-\frac{r^2}{4\xi^2}\right) \quad (9)$$

$$\xi^2 = \frac{K}{\rho C} t + r_T^2$$

Here  $\rho$  is the volume density,  $C$  is the heat capacity and  $K$  is the thermal conductivity of lithium fluoride;  $S_e$  is the linear stopping power of the projectile, and  $r_T$  is the initial radius of heating, which was taken  $\sim 2$  nm, whereas for the initial distributions of mobile defects

$$f_n(r, 0) = h_n(r, 0) = \frac{f_0}{4\pi r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (10)$$

the characteristic radius  $r_0$  can be considerably larger as determined by the rapid processes of electronic ionization cascades and migration of hot carriers.

Numerical solution of the Eqs. (1)-(6) with account of the Eqs. (8)-(9) and the initial condition (10) is plotted in the Fig. 1. for  $S_e = 10$  keV/nm,  $r_T = 2$  nm,  $r_0 = 5$  nm, and  $\tau = 200$  ps. The curve  $f_1(r)$  represents concentration of  $F$  centers,  $A_n$  and  $B$  are defined as

$$A_n(r) = \sum_{n=2}^{\infty} n f_n(r, t \rightarrow \infty), \quad B(r) = \sum_{n=2}^{\infty} n h_n(r, t \rightarrow \infty) \quad (11)$$

Thus, the value  $B(r) - A_n(r) - f_1(r)$  characterizes the local deviation of the fluorine content from the stoichiometry (Fig. 2).

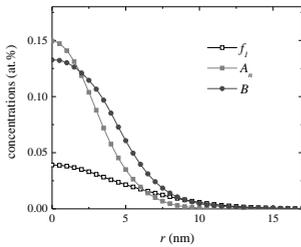


Figure 1. Radial distributions of the stable color centers.

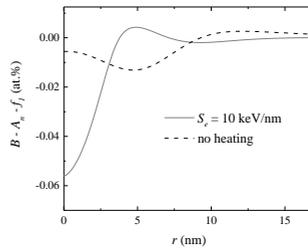


Figure 2. Effect of thermal spike on fluorine redistribution.

The solid curve in the Fig. 2 corresponds to the results at the Fig. 1 and show deficiency of the fluorine atoms, which supposed to be the reason of the electron density changes, revealed with SAXS measurements [4]. Decrease of the electronic density should be even larger, since fluorine takes away nine electrons while only three are remaining with lithium.

Because of the different dilatation signs of vacancies and interstitials ( $\Omega_F$  is negative), the stress field, induced by thermal spike, produces the opposite forces for them, driving the interstitials out of the track center and confining the vacancies. Calculation at the constant temperature (dashed curve in the Fig. 2) confirms that this effect does not occur without the local heating. Thus, it is shown that the observed track morphology can be reproduced in the framework of defects' motion and interaction, without assumptions of rapid lattice transformations like phase transitions or strong ionization effects. More quantitative results require better knowledge of the lattice temperature and defect distribution after the ion pass through, and parameters of defect migration and interaction.

This work has been carried out using computing resources of the federal collective usage center Complex for Simulation and Data Processing for Mega-science Facilities at NRC "Kurchatov Institute", <http://ckp.nrcki.ru/>. M.V.S. acknowledges financial support from the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 19-02-00823).

1. M.V.Sorokin, K.Schwartz, V.I.Dubinko, A.N.Khodan, A.K.Dauletbekova, M.V. Zdorovets, Nucl. Instr. and Meth. B 466 (2020) 17.
2. M.V.Sorokin, K.Schwartz, S.O.Aisida, I.Ahmad, A.M.Sorokin, M.Izerrouken, Nucl. Instr. and Meth. B 485 (2020) 32.
3. W.S. Gorsky, Phys. Z. Sowjetunion **8** (1935) 457
4. S. Abu Saleh, Y. Eyal, Nucl. Instr. and Meth. B 230 (2005) 246

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Si С НАНОКРИСТАЛЛАМИ И  
НАНОПЛЁНКАМИ СИЛИЦИДОВ  
ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF Si WITH NANOCRYSTALS AND  
NANOFILMS OF SILICIDES**

А.А. Абдувайитов<sup>1</sup>, Х.Х.Болтаев<sup>1</sup>, Г.А.Розиков<sup>2</sup>, Ж.Б.Хужаниязов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ташкентский государственный технический университет*

<sup>2</sup>*Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности  
Университетская 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: khurshid.boltaev@gmail.com;*

Abstract

The optimal conditions for ion implantation and subsequent annealing to obtain nanosized films of metal silicides with a thickness of 3-6 nm have been determined. It is shown that the energy-band parameters and optical properties characteristic of thick films of metal silicides begin to set at  $d = 5-6$  nm.

В [1–3] было установлено, что низкоэнергетическая ионная бомбардировка в сочетании с отжигом позволяет при низких дозах облучения ( $D \leq 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) получить отдельные нанокристаллические фазы на поверхности Si, а при высоких дозах – сплошную однородную пленку. Анализ РЭМ изображений и ДБЭ картин показал, что нанокристаллы силицидов металлов (BaSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, NaSi<sub>2</sub>) и их пленки кристаллизуются в кубическую решетку. При этом нанокристаллы имеют форму цилиндра. Хорошо сформированные нанокристаллы появляются начиная с дозы ионов  $D=(3-5) \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Однако одной из основных проблем современной наноэлектроники является получение упорядоченных нанокристаллов (одинаковый состав и размеры, регулярное расстояние между нанокристаллами) на поверхности различных материалов. Данная работа посвящена получению и изучению электронных и оптических свойств наноструктур MeSi<sub>2</sub> полученных на поверхности Si(111).

Объектами исследования являлись монокристаллические образцы n-типа Si(111). Перед ионной имплантацией кремниевые образцы очищались прогревом при вакууме  $P = 10^{-7}$  Па сначала длительно (2–3 ч) при  $T = 1100$  К и затем кратковременно при  $T = 1400$  К. Имплантация ионов Ni проводилась с энергией  $E_0 = 1-5$  кэВ при дозе насыщения ( $D = (6-8) \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Электронная структура (параметры энергетических зон, плотность состояния валентных электронов) – методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и снятия зависимости  $I(h\nu)$ , где  $I$  – интенсивность света, проходящая через образец,  $h$  – энергия фотонов ( $h\nu = 0.2-1.5$  эВ).

На рис.1 приведены спектры фотоэлектронов для Si(111), имплантированного ионами Ba<sup>+</sup> с E<sub>0</sub>=0,5 кэВ при D=D<sub>H</sub>=6·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, полученных до и после прогрева. Из кривой 1 видно что, на спектре ионно-имплантированного Si содержатся особенности характерные как для соединения Ba+Si, так и для свободных (избыточных) атомов Ba и Si. После прогрева при T=1100 К концентрация свободных атомов Ba и Si уменьшается до нуля и формируется сплошная монокристаллическая нанопленка BaSi<sub>2</sub> с толщиной ~25-30 Å.

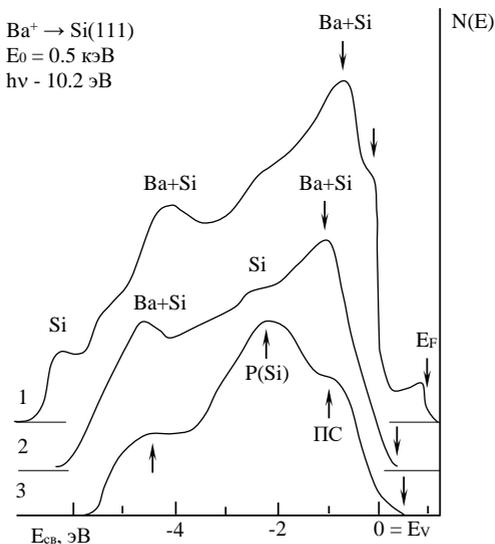


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры кремния имплантированного ионами Ba<sup>+</sup> с E=0.5 кэВ при D=6·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, полученные после прогрева при T, К: 1-300 (без прогрева), 2-1100, 3-1400

После прогрева при T=1400 К происходит полное испарение пленки BaSi<sub>2</sub> и структура спектра чистого Si(111) полностью восстанавливается. Увеличивая энергию ионов Ba<sup>+</sup> до ~5 кэВ можно получить нанопленки BaSi<sub>2</sub> с толщиной 60-80 Å. Аналогичным способом получены нанопленки других силицидов металлов. Изменяя дозы ионов в пределах 10<sup>14</sup>÷5·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> и проводя постимплантационный отжиг получены отдельные нанокристаллические фазы силицидов металлов. В таблице 1 приведены зонно-энергетические параметры НК фаз и пленок силицидов Co, Na и Ba. Из таблицы видно, что с случае НК фаз с d ≈ 15-20 нм и h = 3-4 нм значение E<sub>г</sub> силицидов в 1,5 раза больше, чем E<sub>г</sub> нанопленок данного силицида.

Для Si(111) с нанокристаллическими фазами различных размеров были сняты зависимости интенсивности проходящего света от энергии (длина волны) фотонов. Из рисунки 2 видно, что резкое уменьшение интенсивности света в случае «чистого» Si происходит начиная с  $h \sim 1.0$  эВ, а в случае НК с  $d = 15-20$  нм и  $h = 3-4$  нм – с  $h\nu \approx 0.8$  эВ, с  $d = 20-25$  нм и  $h = 4-4,5$  нм –  $h\nu \approx 0.65$  эВ для пленки  $CoSi_2$  – с  $h\nu \approx 0.5$  эВ.

Таблица 1.

Зависимость параметров энергетических зон от размеров силицидных наночастиц и нанопленок, созданных на поверхности кремния методом ионной имплантации в сочетании с отжигом

Силицид	d, нм	b, нм	h, нм	$E_g$ , эВ	$\kappa$ , эВ	$k^*$
NaSi <sub>2</sub>	15-20	50-60	3,5-4	0,9	3,2	$5 \cdot 10^{-3}$
	30-40	50-60	4-4,5	-	-	
	Сплошная пленка		4-5	0,7	3,5	
BaSi <sub>2</sub>	20-25	45-50	4-4,5	0,7	3,1	$3 \cdot 10^{-3}$
	30-40	45-50	4-4,5	0,7	3,2	
	Сплошная пленка		4-5	0,6	3,4	

\* - квантовый выход фотоэлектронов при  $h\nu = 8.2$  эВ

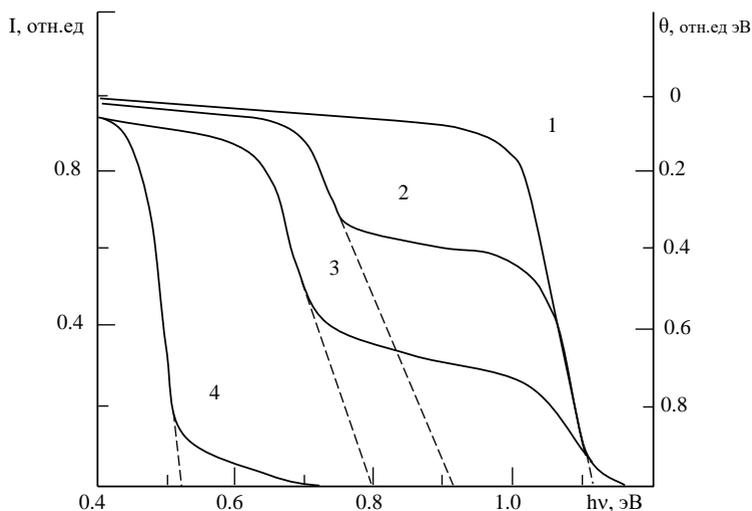


Рис. 2. Зависимость  $I(h\nu)$  для Si с нанокристаллами  $\text{CoSi}_2$  с разными поверхностными диаметрами, нм: 1 – 0; 2 – 15-20; 3 – 25-30; 4 – сплошная пленка. Расстояния между центрами НК фаз ~ 40-50 нм.

Экстраполяция этих кривых к оси энергии фотонов показывает, что значения  $E_g$  для пленок Si и  $\text{CoSi}_2$  соответственно равны ~ 1,1 эВ и 0,92 эВ. Таким образом в случае Si с нанокристаллами  $\text{CoSi}_2$  (рис.2 кривая 2) резкое уменьшение интенсивности света наблюдается при двух значениях  $h\nu$ . Первое уменьшение связано с поглощением света в участках покрытых нанокристаллами  $\text{CoSi}_2$ , а второе – поглощением света в участках, не покрытых нанокристаллами  $\text{CoSi}_2$  (кремния). Видно, что значения  $E_g$  для нанокристаллов  $\text{CoSi}_2$  с поверхностными диаметрами ~ 25 – 30 нм составляет ~ 0,8 – 0,9 эВ. В случае  $\text{NaSi}_2$   $\text{BaSi}_2$  не наблюдается резкое изменение  $E_g$  НК фаз за  $d \approx 15\text{-}20$  нм.

### Литературы

- [1] Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A.// Mater. Sci. Eng. B.2003. V.101. P.124.
- [2] Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Балтаев Э.У.//Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 8. С. 101.
- [3] Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Kurbanov Kh.Kh.// J. Surf. Investigation. X ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011. V.5. №4. P.693.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ  
ФОРМИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ Cr, А ТАКЖЕ ВЛИЯНИЯ  
БОМБАДИРОВКИ ИОНАМИ Ar ВО ВРЕМЯ И ПОСЛЕ ОСАЖДЕНИЯ  
MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF MECHANICAL STRESS FORMATION IN  
POLYCRYSTALLINE Cr FILMS AND THE EFFECT OF Ar ION BOMBARDMENT  
DURING AND AFTER DEPOSITION**

А.С. Бабушкин, А.Н. Куприянов  
A.S. Babushkin, A.N. Kupriyanov

*Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук,  
ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, Россия, artem.yf-ftian@mail.ru*

The results of modeling the growth of a polycrystalline Cr film are presented. The dependence of the surface morphology and mechanical stress on the energy of the deposited atoms has been investigated. The higher the energy of the deposited particles the more atoms penetrate from the surface into the grain boundary and the greater the compressive stress in the film. It was also shown that bombardment with Ar ions increases the compressive stress both during and after deposition.

Тонкие металлические пленки имеют широкое применение, в частности, в МЭМС и НЭМС, устройствах хранения информации и оптике. Однако в процессе роста в пленке формируются остаточные механические напряжения, которые представляют существенную угрозу работоспособности устройств, так как могут приводить к растрескиванию, отслаиванию, вздутию пленки, а также деформации элементов конструкции. С другой стороны, в ряде случаев наличие напряжений может быть использовано. Например, управляемая деформация пленок может применяться для самосборки МЭМС [1]. Таким образом, управление напряжениями в пленках является актуальной задачей.

Существующие в литературе представления о формировании напряжений в процессе роста поликристаллических пленок говорят о том, что есть три основных механизма [2]. Первый приводит к возникновению сжимающих напряжений на этапе островковой пленки за счет поверхностного натяжения. Второй и третий задействуются с момента начала формирования межзеренной границы: коалесценция зерен приводит к возникновению растягивающих напряжений, а за счет проникновения адатомов с поверхности зерен в межзеренную границу возникают сжимающие напряжения. В результате суммарного действия этих трех составляющих в пленке будут либо

растягивающие, либо сжимающие напряжения. При этом на разных этапах роста пленки могут преобладать те или иные механизмы.

К сожалению, возможности существующих экспериментальных методов исследования поверхности *in-situ* достаточно ограничены. Однако для изучения процессов формирования напряжений в пленке необходима возможность наблюдать поведение отдельных атомов в ходе её роста. Для решения этой задачи применяется метод молекулярной динамики. Моделирование осуществляется путем решения уравнений движения для получения положений всех атомов в модели как функций времени. Силы, действующие на каждый атом, определяются потенциалом межатомного взаимодействия, заданным пользователем.

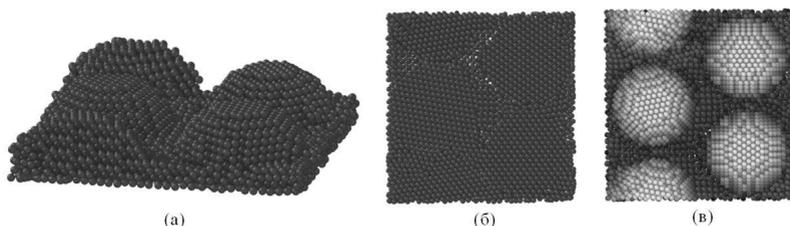


Рис.1. Изображение модели исходной островковой пленки сбоку (а), снизу (б) и сверху (в).

Были исследованы изменения морфологии пленок и механических напряжений в них в процессе роста, в зависимости от энергии осаждаемых атомов Cr, а также влияние бомбардировки ионами Ag во время и после осаждения. Моделирование было проведено с использованием свободного пакета для классической молекулярной динамики LAMMPS. Шаг моделирования был равен 1 фс. Взаимодействие между атомами Cr задавалось с помощью потенциала MEAM, а взаимодействие Ag/Ag и Ag/Cr задавалось с помощью потенциала ZBL. Для имитации поликристаллической пленки Cr на начальном этапе роста были сформированы полусферические островки. Похожий подход использовался в работе [3]. Кристаллиты Cr с ориентацией (110) и радиусом 2 нм, были повернуты друг относительно друга по оси симметрии на углы  $45^\circ$  и  $90^\circ$  (рис.1). Поворот сделан для того, чтобы зерна не срастались, а формировали разупорядоченную межзеренную границу. На боковых гранях области моделирования были заданы периодические граничные условия. Нижний слой атомов в полусферах был зафиксирован. Для формирования межзеренной границы сначала пространство между зернами на высоте четырех атомных слоев было заполнено атомами Cr с ориентацией (100). Нижний слой этой группы атомов был зафиксирован, но только по

оси Z, в результате чего после проведения процедуры минимизации свободной энергии они перестроились, сформировав межзеренную границу. Перед проведением осаждения во всей модели задавалась температура равная 300 К и проводилась процедура релаксации. При проведении процессов осаждения и ионных бомбардировок, в четырех атомных слоях над фиксированным слоем был задан термостат 300 К.

На рисунке 2 представлены изображения пленок, осажденных с энергиями 3 эВ (б), 10 эВ (в) и 15 эВ (г) в течение 4 миллионов шагов. Бросание атомов осуществлялось каждые 500 шагов на высоте 8 нм от образца. Горизонтальные координаты точки появления атома определялись случайно. Можно видеть, что чем выше энергия ионов, тем поверхность пленки более ровная за счет более интенсивного проникновения атомов с поверхности зерен в межзеренную границу.

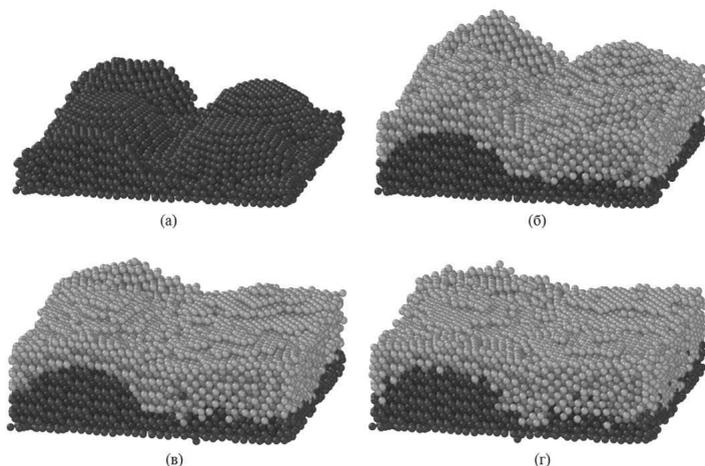


Рис.2. Изображение исходной пленки (а) и пленок, полученных в результате осаждения атомов Cr с энергиями 3 эВ (б), 10 эВ (в) и 15 эВ (г).

Этот процесс отражается и на изменении напряжений в ходе роста пленки (рис.3.а). Исходная островковая пленка обладает сжимающими напряжениями (их принято считать отрицательными). Далее в ходе осаждения Cr с энергией 3 эВ атомы почти не мигрируют по поверхности и не набиваются в межзеренную границу. В результате работает только механизм формирования растягивающих напряжений, уменьшающий суммарные сжимающие напряжения в ходе всего процесса роста пленки. Иначе дело обстоит в пленках, осажденных с энергией 15 эВ. Здесь атомы

более подвижны и активно проникают в межзеренную границу. Это отражается в том, что на определенном этапе роста пленки этот механизм формирования напряжений начинает преобладать, и кривая поворачивает в сторону наращивания сжимающих напряжений. Бомбардировка ионами Ag, по-видимому, стимулирует этот процесс, увеличивая подвижность атомов на поверхности, что отражается в увеличении сжимающих напряжений как после осаждения (рис.3.б), так и в процессе роста пленки (рис.3.в).

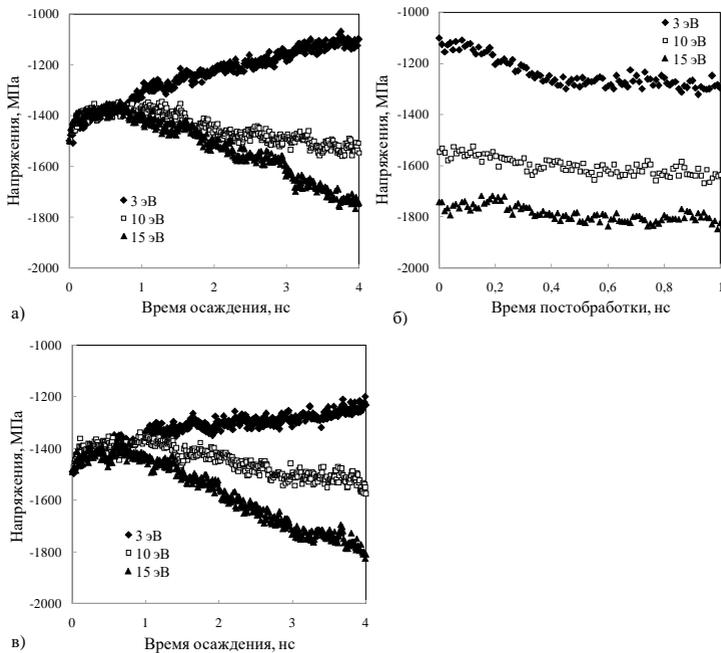


Рис.3. Изменение напряжений в пленке в ходе осаждения атомов Cr с энергиями 3 эВ, 10 эВ и 15 эВ (а), в ходе бомбардировки этих пленок ионами Ag с энергией 30 эВ после осаждения (б) и в ходе осаждения атомов Cr с энергиями 3 эВ, 10 эВ и 15 эВ одновременно с бомбардировкой поверхности ионами Ag с энергией 15 эВ (в).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002.

1. D.Karnaushenko, T.Kang, V.K.Bandari, F.Zhu, O.G.Schmidt, Adv. Mater. 32 (2020) 1902994.
2. E.Chason, P.R.Guduru, J. Appl. Phys. 119 (2016) 191101.
3. X.Zhou, X.Yu, D.Jacobson, G.B.Thompson, Applied Surface Science 469 (2019) 537.

РАЗЛЕТ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ В СЕРОВОДОРОДЕ И ФОРМИРОВАНИЕ  
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ a-C(S, H) С КАЧЕСТВЕННЫМИ  
АНТИФРИКЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

EXPANSION OF LASER PLASMA IN HYDROGEN SULFIDE AND FORMATION OF  
THIN-FILM a-C (S, H) COATINGS WITH HIGH-QUALITY ANTIFRICTION PROPERTIES

М.Д. Грицкевич, Д.В. Фоминский, Р.И. Романов, В.Ю. Фоминский  
M.D. Gritskevich, D.V. Fominski, R.I. Romanov, V.Yu. Fominski

*НИЯУ МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, РФ, mgritskevich@yandex.ru*

The effect of reactive pulsed laser deposition of carbon on the tribological properties of the surface of steel materials was investigated. The influence of H<sub>2</sub>S pressure on the chemical state and composition of a-C(S,H) film was investigated. For the optimal pressure, the obtained coatings have high wear resistance and low coefficient of friction.

Разработка и получение новых тонкопленочных покрытий, обеспечивающих стабильное снижение коэффициента трения в различных условиях эксплуатации высокоточных механизмов является важной и актуальной проблемой. Требуются гибкие технологические процессы, использование которых позволяет регулировать состав, морфологию и структуру инновационных антифрикционных покрытий. При импульсном лазерном осаждении многоэлементных покрытий может возникнуть проблема конгруэнтного переноса химического состава мишеней, изготавливаемых высокотемпературным химическим синтезом, на достаточно большую площадь подложки. Исследования по импульсному лазерному осаждению тонкопленочных покрытий MoS<sub>x</sub>, MoSe<sub>x</sub>, WSe<sub>x</sub>, WS<sub>x</sub> из синтезированных мишеней дихалькенидов металлов показали, что, как правило, выброс массы материала из пятна фокусировки лазерного излучения происходит в относительно узкий телесный угол, при этом угловая диаграмма разлета атомов халькогена может быть шире, чем у металла [1]. Поэтому важно совершенствовать перспективный метод импульсного лазерного осаждения для получения покрытий с заданными свойствами. Целью работы явилось изучение процесса разлёта лазерной плазмы из графитовой мишени в сероводороде и формирование тонкопленочных покрытий a-C(S,H), внедрение серы и водорода в которые обеспечивают высокие антифрикционные характеристики.

Для получения покрытий a-C(S,H) методом реакционного импульсного лазерного осаждения (РИЛО) проводилась импульсная лазерная абляция мишени из графита – использовалось лазерное излучение, Nd:YAG с длиной волны 1064 нм. Для получения тонкопленочных покрытий использовалась стандартная конфигурация РИЛО. На рисунке 1 показано характерные электронно-микроскопические изображения сформированного покрытия, которые демонстрирует гладкую поверхность и высокую плотность.

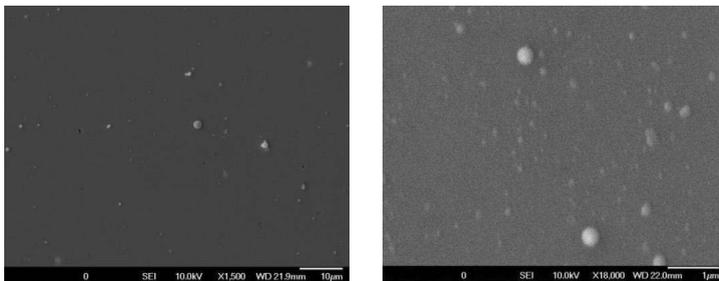


Рисунок 1 – Типичные микро-изображения (при двух увеличениях) поверхности пленки а-С(S,H), полученной на стальной подложке методом РИЛО в H<sub>2</sub>S.

В качестве подложек для осаждения тонкопленочных покрытий использовались полированные диски из нержавеющей стали марки 95X18 и полированные пластины кремния. Камеру осаждения вакуумировали до давления  $10^{-2}$  Па, а затем в камеру осаждения вводился сероводород. Осаждение пленок проводилось при трех различных давлениях H<sub>2</sub>S газа. Было установлено, что при абляции мишени С в сероводороде осаждаемый слой а-С (S, H) эффективно захватывает атомы S и H. Внедрение этих атомов оказывает важное влияние на химическое состояние и трибологические свойства покрытий.

Состав покрытий исследован методом упругого рассеяния ионов. H<sub>2</sub>S оказывал существенное влияние на скорость осаждения углерода. При давлении 18 Па, скорость осаждения углерода упала практически в 5 раз, по сравнению со скоростью осаждения в вакуумных условиях. При столкновении с H<sub>2</sub>S молекулами, атомы углерода испытывают рассеяние на большие углы и выходят из той области, где протекало осаждение на подложку. Также нельзя исключать возможность реакционных столкновений ионов углерода с H<sub>2</sub>S молекулами. Результатом этих столкновений могло быть образование молекул летучих углеводородов. Возможно, именно этим явлением обусловлен и такой важный факт, что с ростом давления сероводорода скорость насыщения плёнок водородом практически не изменялась.

Структурные исследования методом микроРамановской спектроскопии показали, что при увеличении давления H<sub>2</sub>S, т.е. при повышении концентрации серы и водорода в пленках а-С(S,H), увеличивался вклад в Рамановские спектры двух пиков при частотах  $\sim 1220$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 1440$  см<sup>-1</sup>. При этом интенсивность этих пиков в пленках с самой высокой концентрацией S даже превышала интенсивность D (при  $\sim 1340$  см<sup>-1</sup>) и G (при  $\sim 1530$  см<sup>-1</sup>) пиков, характерных для чистых а-С пленок. При этом с ростом концентрации серы

увеличивалось отношение  $I_D/I_G$ , что указывало на усиление разупорядоченности (дефектности) упаковки атомов в графитовых кластерах. На рисунке 2 изображены рамановские спектры для а-C(H) и а-C(S,H) покрытий.

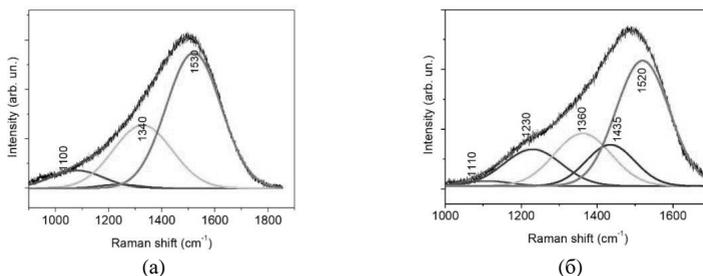


Рисунок 2 – МР спектры для (а) а-C(H) и (б) а-C(S,H) покрытий, полученных методом РИЛО на кремниевых подложках в вакууме (а) и реактивном  $H_2S$  газе при давлении 5.5 Па.

Трибоиспытания проведены по методике обратно-поступательного скольжения шарика по диску. Наилучшими антифрикционными свойствами обладало покрытие а-C(S,H), полученное РИЛО из при давлении  $H_2S$  5.5 Па в случае трибоиспытания в сухих условиях трения. Состав покрытия описывался формулой  $C_{0.65}S_{0.21}H_{0.14}$ . Коэффициент трения не превышал 0,03 в течение  $10^3$  циклов скольжения шарика, что показано на рисунке 3. При этом поверхность покрытия а-C(S,H) подвергалась слабому износу, а площадка износа на поверхности стального контртела только зарождалась.

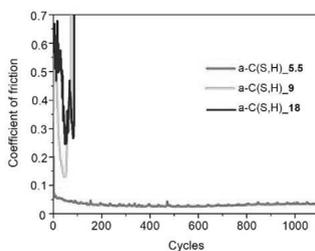


Рисунок 3 – Изменение коэффициента трения в зависимости от количества циклов для тонкопленочных покрытий а-C (S, H), полученных РИЛО при давлениях газа  $H_2S$  5,5, 9 и 18 Па. Трибоиспытания проводились в условиях сухого трения (смесь воздух + Ag, относительная влажность ~ 8%) при 22 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-19-00081).

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И  
ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК CoPt  
INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON THE MAGNETIC PROPERTIES AND  
DOMAIN STRUCTURE OF THIN CoPt FILMS**

И. Л. Калентьева<sup>1</sup>, О. В. Вихрова<sup>1</sup>, Ю. А. Данилов<sup>1</sup>, Ю. А. Дудин<sup>1</sup>, А. В. Здорovejshchev<sup>1</sup>,  
А. В. Кудрин<sup>1</sup>, М. В. Дорохин<sup>1</sup>, Ю. М. Кузнецов<sup>1</sup>, М. П. Темирязева<sup>2</sup>, А. Г. Темиряев<sup>2</sup>,  
А. В. Садовников<sup>3</sup>, П. А. Юнин<sup>4</sup>

I.L. Kalentyeva<sup>1</sup>, O.V. Vikhrova<sup>1</sup>, Yu.A. Danilov<sup>1</sup>, Yu.A. Dudin<sup>1</sup>, A.V. Zdoroveyshchev<sup>1</sup>,  
A.V. Kudrin<sup>1</sup>, M.V. Dorokhin<sup>1</sup>, Yu. M. Kuznetsov<sup>1</sup>, M.P. Temiriazeva<sup>2</sup>, A.G. Temiriazev<sup>2</sup>,  
A.V. Sadovnikov<sup>3</sup>, P.A. Unin<sup>4</sup>

*1 НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23/3, Нижний Новгород, Россия,  
[istery@rambler.ru](mailto:istery@rambler.ru);*

*2 Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова  
РАН, Фрязино, Россия;*

*3 Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва,  
Россия;*

*4 Институт физики микроструктур РАН, д. Афонино, Кстовский район, Россия.*

The possibilities of controlled exposure of ion irradiation ( $\text{He}^+$  with energy of 20 keV and a fluence in the range from  $2 \times 10^{14}$  to  $1 \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$ ) as a method for modifying the magnetic properties and domain structure of CoPt(2/5) films have been investigated. The conditions for the activation of the formation of skyrmion states in these films are established.

Одним из способов получения скирмионов является формирование дефектов в магнитной многослойной пленке. Известно, что наличие дефектов в пленках не только локализует зарождение скирмионов, но и снижает энергетический барьер их формирования. Так, ранее было показано, что при облучении ионами  $\text{He}^+$  с энергией 20 кэВ и флюенсом  $3 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$  в пленке  $\text{Co}_{0.45}\text{Pt}_{0.55}$  создаются условия, способствующие образованию магнитных скирмионов [1]. В данной работе исследовано влияние ионной имплантации на магнитные свойства и доменную структуру пленок сплава  $\text{Co}_{0.35}\text{Pt}_{0.65}$ .

Исследуемые образцы были получены методом электронно-лучевого испарения при 200°C: поверх тонкого диэлектрического слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~ 1 нм) на подложки i-GaAs поочередно наносились слои Pt и Co с десятикратным повтором:  $[\text{Co}(0.2 \text{ нм})/\text{Pt}(0.5 \text{ нм})]_{\times 10}$ . Таким образом, были сформированы металлические пленки CoPt(2/5) общей толщиной ~ 7 нм. Кристаллическая структура изготовленных пленок была исследована методом рентгеновской дифракции в симметричной геометрии Брэгга-Брентано.

Образцы слоев CoPt(2/5) облучались на ускорителе ИЛУ-3 ионами  $\text{He}^+$  с энергией 20 кэВ, при этом значение флюенса ( $F$ ) варьировалось от  $2 \times 10^{14}$  до  $1 \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$ .

Исследовались магнитооптический эффект Фарадея  $Q_F(H)$  (на длине волны 980 нм), намагниченность  $M(H)$  с использованием магнитометра с переменным градиентом поля и планарный эффект Холла. Доменная структура исходных и облученных образцов изучалась методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) по «стандартной» методике с использованием зонда с низким магнитным моментом. Изучение изменений доменной структуры, приводящее к формированию скирмионов, осуществлялось при МСМ-сканировании зондом с высоким магнитным моментом согласно методу, описанному в работе [2]. По анализу сдвигов стоксовой и антистоксовой частот рассеяния Мандельштам-Бриллюэна оценивалась величина энергии взаимодействия Дзялошинского-Мория (ВДМ) – основной параметр при интерпретации скирмионных состояний в магнитной среде.

По результатам рентгено-дифракционных измерений наиболее интенсивный пик регистрируется вблизи  $2\theta = 41$  град. (рис.1а), что соответствует фазе (111) сплава CoPt с ГЦК решеткой. На рисунке показаны положения пиков сплавов  $\text{Co}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  и  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ , что дает возможность, используя линейную аппроксимацию, оценить состав полученного сплава -  $\text{Co}_{0.35}\text{Pt}_{0.65}$ .

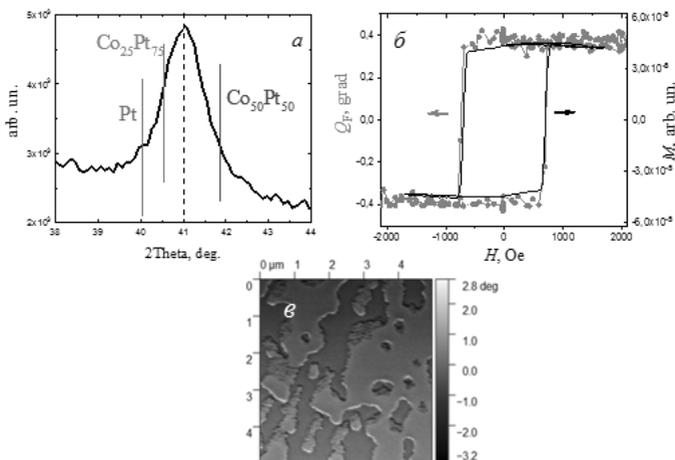


Рисунок 1. Характеристики исходной пленки CoPt(2/5): а) рентгенограмма (отмечены табличные положения пиков для разной стехиометрии); б) магнитооптические зависимости  $Q_F$  и  $M$ . Магнитное поле приложено перпендикулярно поверхности пленки; в) МСМ-изображение (при сканировании зондом с низким магнитным моментом).

Зависимости  $Q_F(H)$  и  $M(H)$  исходного образца подобны и содержат петлю гистерезиса с коэрцитивным полем  $\sim 700$  Э (рис.1б). Для облученных образцов

CoPt(2/5) остаточная намагниченность ( $M_R$ ) совпадает с намагниченностью насыщения ( $M_S$ ) вплоть до значения  $F = 7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . При более высоких значениях флюенса наблюдается уменьшение относительной величины остаточной намагниченности (рис.2) и появление наклона петли гистерезиса, что связано с постепенным увеличением латеральной составляющей оси легкого намагничивания. Данный факт подтверждается измерениями планарного эффекта Холла: наблюдается монотонное уменьшение величины поля насыщения с 9000 Э для исходного образца до 3000 Э для структуры, облученной с  $F = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

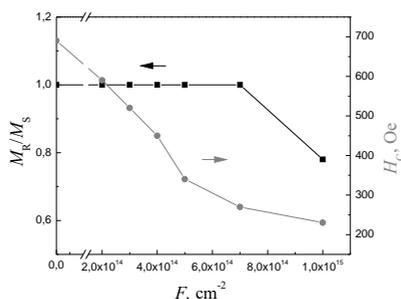


Рисунок 2. Зависимости коэрцитивного поля  $H_C$  и относительных величин остаточной намагниченности  $M_R/M_S$  от флюенса ионов гелия для структуры CoPt(2/5).

Как видно из MCM-изображения, исходная пленка CoPt(2/5) имеет крупную лабиринтную доменную структуру (рис.1б). В результате облучения ионами с  $F$  от  $2 \times 10^{14}$  до  $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  заметных изменений доменной структуры не наблюдается. MCM-измерения зондом с высоким магнитным моментом исходной пленки CoPt(2/5) не выявили образования скирмионов (рис.3а). При  $F = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  пленка начинает перематничиваться, и в ней формируются темные достаточно локальные области, более широкие по сравнению с характерным изображением 360-градусных доменных границ (рис. 3б).

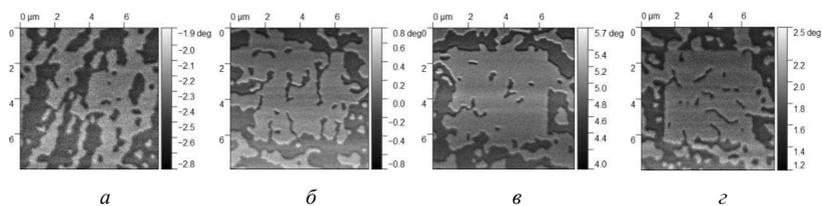


Рисунок 3. MCM-изображения пленок CoPt(2/5) при флюенсах ионов, см<sup>-2</sup>: а) 0, б)  $2 \times 10^{14}$ , в)  $3 \times 10^{14}$ , г)  $4 \times 10^{14}$ .

Аналогичная картина сохраняется и при  $F = 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (рис. 3в). Для пленки, облученной  $\text{He}^+$  с  $F = 4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , на МСМ-изображении видно небольшое количество изолированных круглых доменов (скирмионов), а также узкие ( $\sim 100 \text{ нм}$ ) полосы с «обратной» намагниченностью, которые интерпретируются как 360-градусные доменные стенки или 1D-скирмионы (рис. 4з).

Облученные слои демонстрируют монотонное увеличение сдвига стоксовой и антистоксовой компонент спектра для диапазона изменения  $F$  от  $2 \times 10^{14}$  до  $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует увеличению константы ВДМ (таблица 1). Наиболее вероятной причиной усиления ВДМ может служить асимметричное перемешивание атомов Co и Pt вследствие ионного облучения, что приводит к снижению перпендикулярной анизотропии намагниченности и способствует активации образования скирмионных состояний. Как показано в работе [3], атомы Co более активно диффундируют в слой платины, чем атомы Pt в слой кобальта. Атомы Co, которые попадают в результате ионной имплантации  $\text{He}^+$  в нижний слой Pt, могут проникать на несколько межатомных расстояний. При этом атомы Co, попавшие в верхний слой Pt (атомы отдачи) могут преодолеть не более одного межатомного расстояния. Соответственно, верхняя граница слоя кобальта со слоем платины становится «шероховатой» (неровной), а в области нижней границы Co/Pt образуется сплав CoPt.

Таблица 1. Параметры исходных и облученных дозой  $F$  плёнок (сдвиг между стоксовой и антистоксовой компонентами спектра,  $\Delta$ , и константа ВДМ,  $D$ ), полученные методом Мандельштам-Бриллюэновской спектроскопии.

$F, \text{ см}^{-2}$	0	$2 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{14}$	$4 \times 10^{14}$
$\Delta, \text{ МГц}$	216	244	235	496
$\text{ВДМ, мДж/м}^2$	0.281	0.316	0.448	0.644

Работа выполнена при частичной поддержке грантов президента РФ (МК-445.2020.2), РФФ (21-79-20186), РФФИ (20-38-70063-Стабильность) и гос. задания (проект 075-03-2020-191/5).

1. И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Ю.А. Дудин, А.В. Здоровейцев, А.В.Кудрин, М.П. Темиряева, А.Г. Темиряев, С.А. Никитов, А.В. Садовников, ФТТ, 61, (2019), 1694.

2. А.Г. Темиряев, М.П. Темиряева, А.В. Здоровейцев, О.В. Вихрова, М.В. Дорохин, П.Б. Демина, А.В. Кудрин, ФТТ, 60, (2018), 2158.

3. J. Fassbender, D. Ravelosona, Y. Samson, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, (2004), R179.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ  
TiZrSiN**

**EFFECT OF PROTON IRRADIATION ON THE STRUCTURAL AND  
MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TiZrSiN COATINGS**

**С.В. Константинов, Ф.Ф. Комаров, В.А. Зайков**

**S.V. Konstantinov, F.F. Komarov, V.A. Zaykov**

<sup>1</sup>НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, г. Минск, 220045, Республика  
Беларусь

<sup>1</sup>A.N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems of Belarusian State University,  
Kurchatov str. 7, Minsk, 220045, Republic of Belarus  
*mymail3000@tut.by*

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия TiZrSiN на подложки нержавеющей стали марки 12X18H10T. Методом рентгеноструктурного фазового анализа определено структурно-фазовое состояние исходных покрытий. Проведено облучение покрытий TiZrSiN ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от 1·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup> до 1·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>. С целью изучения радиационной стойкости покрытий TiZrSiN проведены исследования их структурно-фазового состояния после облучения. Установлено, что наноструктурированные покрытия TiZrSiN являются радиационно-стойкими при облучении ионами водорода H<sup>+</sup> и потенциально перспективными для эксплуатации как защитных на корпусах малых летательных аппаратов на орбите Земли и в условиях открытого космоса.

Using the method of reactive magnetron sputtering, nanostructured TiZrSiN coatings are formed on AISI 304 stainless steel substrates. By the method of X-ray phase analysis, structural-phase state of the initial coatings was determined. The TiZrSiN coatings were irradiated with hydrogen ions H<sup>+</sup> with an energy of 500 keV in the fluence range from 1·10<sup>16</sup> ion/cm<sup>2</sup> to 1·10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup>. In order to study the radiation resistance of TiZrSiN coatings, studies were made of their structural-phase state after the irradiation. It has been found that the nanostructured TiZrSiN coatings are radiation-resistant when exposed to the H<sup>+</sup>

hydrogen ions irradiation and are potentially promising for the use as protective coatings on small space apparatus in an orbit of the Earth and in open space conditions.

Для условий космического пространства крайне актуальным является вопрос обеспечения высокой радиационной стойкости материалов КА. Под радиационной стойкостью понимается неизменность структурно-фазового состояния и функциональных свойств (твердости, пластичности, ударной вязкости, коэффициента трения) материалов после облучения частицами с определенной энергией и интегральной дозой (флюенсом). Как было показано в ряде работ [1, 2], наноструктурированные нитридные и карбонитридные покрытия обладают повышенной радиационной стойкостью, ввиду наличия большой интегральной протяженности границ кристаллитов и разделов фаз, работающих как эффективные стоки для радиационно-индуцированных дефектов.

На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытия TiZrSiN, нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом 1·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>.

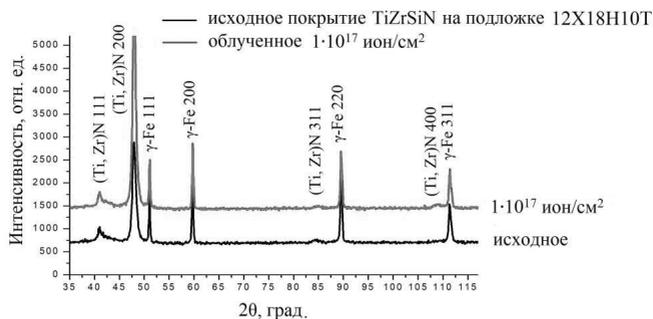


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы от покрытия TiZrSiN, нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом 1·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>

Обнаружены пики γ-Fe, соответствующие дифракции рентгеновских лучей от стальной подложки. Также обнаружены пики, соответствующие дифракции от комплексного нитрида (Ti, Zr)N. Максимумов дифракции от иных фаз не обнаружено, из чего следует, что покрытие TiZrSiN должно представлять собой однофазный

твердый раствор на основе нитрида титана с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа NaCl (fcc). Атомы циркония замещают атомы титана в фазе твердого раствора, вследствие чего наблюдается отклонение параметра кристаллической решетки комплексного нитрида (Ti, Zr)N как от табличных значений нитрида титана TiN, так и от табличных значений нитрида циркония ZrN [3].

Выделенной фазы нитрида кремния не обнаружено, кроме уширения пиков нитрида (Ti, Zr)N 111 и (Ti, Zr)N 200 со сторон меньших углов в окрестности  $42^\circ$  и  $50^\circ$   $2\theta$  соответственно, образующих сильное диффузное гало. Такая картина рентгеновской дифракции характерна для наличия в наноструктурированном материале существенной фракции аморфной составляющей [4, 5]. Исходя из композиции элементного состава сформированных покрытий TiZrSiN наиболее вероятно, что данную фракцию составляет нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, находящийся в аморфном состоянии и образующий межкристаллитную прослойку. Из этого следует, что, строго говоря, покрытия TiZrSiN представляют собой двухфазную структуру, состоящую из наноразмерных кристаллитов твердого раствора (Ti, Zr)N и аморфной матрицы межкристаллитной прослойки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Средний размер кристаллитов фазы (Ti, Zr)N, рассчитанный по формуле Селякова-Шерпера [6] составил величину 20-30 нм.

Как следует из рентгеновских дифрактограмм (рисунок 1), после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не наблюдается существенных изменений структуры покрытий TiZrSiN, что свидетельствует о их высокой радиационной стойкости. Не наблюдается ни распада твердого раствора (Ti, Zr)N, ни расщепление пиков дифракции как возможных признаков начала спинодальной сегрегации. Угловое  $2\theta$  смещение пиков рентгеновской дифракции от облученных покрытий TiZrSiN находится в пределах инструментальной погрешности и ошибки измерения. Из этого следует, что после облучения покрытий TiZrSiN также не выявлено изменений параметра кристаллической решетки фазы нитрида (Ti, Zr)N. Однако обнаружено угловое уширение пиков дифракции (Ti, Zr)N 111 и (Ti, Zr)N 200 после облучения, увеличивающих область когерентного рассеяния (ОКР), что свидетельствует о уменьшении среднего размера кристаллитов фазы (Ti, Zr)N после облучения на 10-20 % исходной величины.

После облучения для механических характеристик всех покрытий TiZrSiN наблюдается следующая зависимость. Облучение ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсами  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> -  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> вызывает повышение нанотвердости и модуля Юнга на 5-25 % величины. Далее при увеличении флюенса

облучения до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается снижение нанотвердости покрытий TiZrSiN либо до исходного значения, либо до значений ниже исходного на 5-7 % величины.

Также обнаружено, что режим нанесения покрытий TiZrSiN со стехиометрической концентраций азота на подложки из титана марки ВТ1-0 является оптимальным для достижения наилучших величин нанотвердости и модуля Юнга.

По результатам наноиндентирования можно заключить, что наноструктурированные покрытия TiZrSiN, нанесенные в режимах недостатка и стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и из титана марки ВТ1-0 являются радиационно-стойкими при облучении ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и потенциально перспективными для эксплуатации как защитных на корпусах малых летательных аппаратов на орбите Земли и в условиях открытого космоса.

Таким образом установлено, что облучение покрытий TiZrSiN ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не приводит к распаду твердого раствора (Ti, Zr)N, образующего покрытие и не вызывает иных существенных структурно-фазовых изменений, из чего следует, что покрытий TiZrSiN является радиационно-стойким в данных условиях корпускулярного облучения.

[1] S.V. Konstantinov, E. Wendler, F.F. Komarov, V.A. Zaikov // Surface and Coatings Technology, Vol. 386, 2020, 125493.

[2] S.V. Konstantinov, F.F. Komarov // Acta Physica Polonica A, Vol. 136, № 2, 2019, P. 303-309.

[3] Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] / Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. // Учебное пособие для вузов. — 3-е изд. дополненное и переработанное — Москва: МИСИС, 1994. — 328 с.

[4] Saladukhin I.A., Abadias G., Michel A., Uglov V.V., Zlotski S.V., Dub S.N., Tolmachova G.N. // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 581. P. 25–31.

[5] Uglov V.V., Abadias G., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Skuratov V.A., Leshkevich S.S., Petrovich S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2015. – Vol. 354. P. 264–268.

[6] Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с

**ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ ИОНАМИ  $Ar^+$  НА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ  
ОСТОВНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПОВЕРХНОСТИ  $n$ -GaAs**

$Ar^+$  IONS BOMBARDMENT EFFECT ON CORE-LEVEL BINDING ENERGIES OF THE  
 $n$ -GaAs SURFACE

Е.А. Макаревская<sup>1)</sup>, С.Ю. Никонов<sup>1)</sup>, Д.А. Новиков<sup>1)</sup>, А.П. Солоницына<sup>1)</sup>,  
Д.Е. Марченко<sup>2)</sup>, В.М. Микушкин<sup>1)</sup>

E.A. Makarevskaya<sup>1)</sup>, S.Yu. Nikonov<sup>1)</sup>, D.A. Novikov<sup>1)</sup>, A.P. Solonitsyna<sup>1)</sup>,  
D.E. Marchenko<sup>2)</sup>, V.M. Mikoushkin<sup>1)</sup>

1) ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,  
Elenamakarevskaia@gmail.com

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

**Abstract.** Ga3d and As3d binding energies for the  $n$ -GaAs wafer with the surface cleaned by  $Ar^+$  ions with energy  $E_i = 1500$  eV have been measured by synchrotron-based photoelectron spectroscopy both in the irradiated near-surface and pristine  $n$ -bulk layers. The difference between the energies for the surface and bulk layers proved to be comparable with the bandgap width since the irradiated layer acquired the  $p$ -type conductivity. Comparison of the obtained and known data showed that all the latter ones refer to  $p$ -GaAs and that the energies for  $n$ -GaAs were determined for the first time.

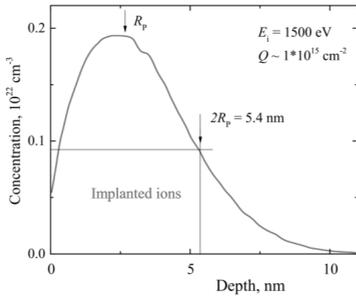
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из наиболее эффективных методов диагностики химического состава материалов [1]. Метод опирается на устоявшиеся базы данных по энергиям связи ( $E_b$ ) внутренних (остовных) электронов, соответствующих определённым химическим состояниям атомов вещества. Обстоятельством, осложняющим использование метода РФЭС, является необходимость удаления слоя естественного оксида и приготовления атомно-чистой поверхности исследуемого материала в условиях сверхвысокого вакуума. Пожалуй, самым распространённым способом приготовления такой поверхности является её травление ионами  $Ar^+$  низких энергий. Обычно для металлов и наиболее практически важных полупроводников предполагается, что ионная бомбардировка не изменяет ближний порядок атомной структуры (химическое состояние атома), а энергии связи атомов анализируемого приповерхностного слоя толщиной 1-3 нм не отличаются от энергий связи атомов в объёме материала. Однако в исследовании фотоэлектронных спектров валентной зоны полупроводника  $n$ -GaAs [2] было обнаружено, что чисто механическое действие ионов  $Ar^+$  изменяет положение уровня

Ферми относительно края валентной зоны и даже тип проводимости, по крайней мере, на глубину 1 нм, равную длине свободного пробега ( $\lambda$ ) исследованных фотоэлектронов. Можно ожидать, что энергии связи  $E_b$ , отсчитываемые от уровня Ферми, также изменяются в ионно-модифицированном слое. Для того, чтобы в этом убедиться, в настоящей работе были исследованы фотоэлектронные спектры основных уровней. Было показано, что изменение энергии связи, обусловленное изменением типа проводимости под действием ионов  $Ag^+$ , может быть сопоставимо или превышать величину химического сдвига в облучённом слое.

Эксперимент был выполнен в сверхвысоком вакууме фотоэлектронного спектрометра CLAM-4 (VG) на Российско-Германском канале накопительного кольца BESSY-II (Берлин). Энергетическое разрешение спектрометра составляло  $\Delta E_e \sim 300$  мэВ. Шкала энергий  $E_b$  периодически калибровалась по линии  $Au 4f_{7/2}$  золота ( $E_b = 84.00$  эВ) с тем, чтобы поддерживать точность определения энергий связи не ниже  $\delta E_b = \pm 0.05-0.1$  эВ. Пластина GaAs (100)  $n$ -типа ( $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) исследовалась после облучения ионами  $Ag^+$  с энергией  $E_i = 1500$  эВ в вакуумной системе спектрометра. Плотность дозы облучения (флюенс)  $Q \sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  была достаточной для удаления слоя естественного оксида и нескольких атомных слоёв материала. Удаление оксидного слоя подтверждалось отсутствием пика кислорода O1s в обзорном спектре, измеренном с энергией фотонов  $h\nu = 650$  эВ.

Преобразование типа проводимости слоя  $n$ -GaAs толщиной порядка  $\lambda \sim 1$  нм в результате травления ионами  $Ag^+$  было подтверждено фотоэлектронным спектром валентной зоны. Как и в ранее исследованном случае ионов  $Ag^+$  с существенно большей энергией ( $E_i = 2500$  эВ) [2], наблюдалось примыкание края валентной зоны к уровню Ферми, хотя энергетический зазор (0.35 эВ) оказался немного больше наблюдавшегося ранее (0.2 эВ). Близость вершины валентной зоны к уровню Ферми указывает на изменение типа проводимости под действием ионов и формирование на поверхности  $n$ -GaAs ионно-модифицированного нанослоя  $p$ -типа. Наблюдаемый эффект связан с преимущественным распылением атомов мышьяка, обогащением облученного слоя галлием и образованием положительно заряженных Ga-антисайт центров [2].

Ожидаемая толщина ионно-модифицированного слоя может быть оценена из профиля распределения имплантированного в GaAs аргона, рассчитанного с помощью программы TRIM [3] и приведённого на Рис. 1. Если за толщину слоя взять ширину распределения на половине его высоты, то получим  $d \sim 2R_p = 5.4$  нм, где  $R_p$  - легко определяемая проекционная глубина. Поскольку  $p$ -слой формируется на полупроводни-

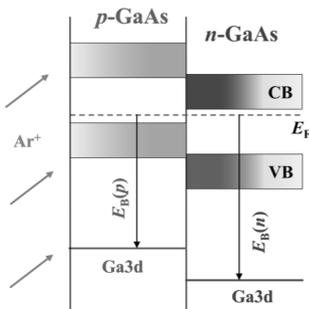


**Рис. 1.** TRIM профиль распределения аргона, имплантированного в GaAs с энергией  $E_i = 1500$  эВ.

ке  $n$ -типа, следует предположить образование  $p$ - $n$  структуры. Идеализированная зонная диаграмма такой структуры с резким переходом в области  $d \sim 2R_p$  приведена на Рис. 2. На диаграмме помимо валентной зоны и зоны проводимости указано положение основного уровня Ga3d. Видно, что при переходе из  $p$ - в  $n$ -слой основной уровень претерпевает такой же сдвиг, как и край валентной зоны. Поэтому в фотоэлектронном спектре основного уровня помимо основной линии поверхностного  $p$ -слоя можно ожидать вклад  $n$ -слоя (сателлит), сдвинутый в сторону больших энергий связи примерно на ширину запрещенной зоны и сильно ослабленный при прохождении фотоэлектрона через верхний слой. Для наблюдения сателлита необходимо иметь высокое разрешение и использовать кванты излучения достаточной энергии.

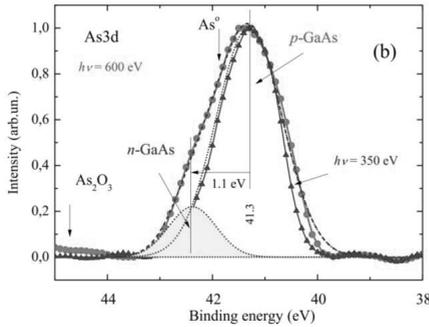
Действительно, в выполненном эксперименте сателлитные линии наблюдались в спектрах Ga3d и As3d. На Рис. 3 приведён As3d спектр, измеренный при энергии фотонов  $h\nu = 600$  эВ. Помимо основной линии, соответствующей верхнему  $p$ -слою, в спектре наблюдается сателлитная линия (тонированная) из необлученного объемного  $n$ -слоя. Эта линия сдвинута в сторону больших энергий  $E_B$  на 1.1 эВ. Толщина  $p$ -слоя (5 нм), оцененная по относительной интенсивности сателлита, оказалась близкой TRIM оценке (5.4 нм).

В Таблице I приведены отсчитываемые от уровня Ферми энергии связи основных уровней Ga3d и As3d в GaAs с атомно-чистой поверхностью, приготовленной разными



способами. Энергии  $E_B$  основной линии хорошо согласуются с ранее полученными данными, опубликованными для кристаллических, аморфных, химически и ионно-травленных поверхностей GaAs [4-7]. Близость энергий связи, полученных для разных поверхностей, свидетельствует о слабой зависимости химического состояния атомов от степени

**Рис. 2.** Зонная диаграмма  $p$ - $n$  структуры, образованной на поверхности  $n$ -GaAs имплантацией ионов  $Ar^+$ .



**Рис. 3.** As3d фотоэлектронный спектр  $n$ -GaAs, облученного ионами  $Ar^+$ . Энергия фотонов  $h\nu = 600$  эВ. Основная линия соответствует верхнему  $p$ -слою, сателлитная (тонирующая) – необлученному объёмному  $n$ -слою.

проводимостью  $p$ -типа. Отсутствовавшие ранее в базах данных энергии связи в  $n$ -GaAs определены впервые.

кристалличности GaAs. Близость известных энергий  $E_B$  к полученным в настоящей работе для основной линии означает, что все они относятся к GaAs с

	Ga3d $E_B$ , eV	Refs.	As3d $E_B$ , eV	Refs.
GaAs-cleaved	19.2 19.4	[4] [5]	41.3	[4]
GaAs-chem. etch.	19.3	[5]		
GaAs-cat. evap.	19.0	[5]	40.9- 41.0	[6]
GaAs- $Ar^+$ etched	19.0 18.5 19.4	[5] [6] [7]	41.0 40.7 41.5	[5] [6] [7]
$p$ -GaAs - $Ar^+$ etched	19.35	this work	41.3	this work
$n$ -GaAs - pristine	20.4	this work	42.4	this work

**Таблица I.** Энергии связи ( $E_B$ ) основных уровней Ga3d и As3d в GaAs с атомно-чистой поверхностью, приготовленной разными способами. Энергия  $E_B$  отсчитывается от уровня Ферми.

проведимости в облучаемом слое и что сдвиг, связанный с ионно-стимулированным изменением проводимости, может быть сопоставим или превышать величину химического сдвига.

Таким образом, было показано, что бомбардировка ионами  $Ar^+$  сильно влияет на энергии связи основных электронов поверхности  $n$ -GaAs в результате изменения положения уровня Ферми и

Работа поддержана Российским научным фондом (№17-19-01200-П) и Гельмгольц-центром (BESSY II, Berlin) в части эксперимента с синхротронным излучением.

- [1] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1983.  
 [2] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, EPL **122**, 27002 (2018).

- [3] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, Nucl. Instr. Meth. B **35**, 215 (1988).
- [4] C.R. Brundle, D. Seybold, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1186 (1979).
- [5] Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, S. Nakamura, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **14**, 129 (1978).
- [6] C.D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, and J.F. Moulder, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
- [7] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsyna, M.M. Brzhezinskaya, J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. **6**, 971 (2012).

**ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ КОМПОНЕНТЫ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИЯ ЭДС  
И ТОКОВ В ПЛЁНОЧНЫХ Si/Si СТРУКТУРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ВАКУУМНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ**

**INFLUENCE OF THE IONIC COMPONENT ON THE PROCESSES OF EMF  
AND CURRENT GENERATION IN Si / Si FILM STRUCTURES OBTAINED BY  
VACUUM DEPOSITION**

С.Е.Максимов<sup>1</sup>, Б.М.Абдурахманов<sup>1</sup>, Х.Б.Ашуров<sup>1</sup>, Ф.Г.Джурабекова<sup>2</sup>, Ш.К.Кучканов<sup>1</sup>,  
С.Ж.Ниматов<sup>1,3</sup>

S.E.Maksimov<sup>1</sup>, B.M.Abdurakhmanov<sup>1</sup>, Kh.B.Ashurov<sup>1</sup>, F.G.Djurabekova<sup>2</sup>,  
Sh.K.Kuchkanov<sup>1</sup>, S.J.Nimatov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А.Арифова Академии Наук  
Республики Узбекистан; ул.Дурмон Йўли, 33, Академгородок, 100125 Ташкент;  
e-mail: [maksimov\\_s@yahoo.com](mailto:maksimov_s@yahoo.com)*

<sup>2</sup>*Department of Physics, University of Helsinki, Finland;*

<sup>3</sup>*Ташкентский Государственный технический университет им.И.А.Каримова,  
Университетская 4, 100095 Ташкент, Узбекистан*

The investigations of the generation of electromotive forces and currents under heating have been carry out on the Si/Si p-n film structures obtained by vacuum deposition. It is shown that presence of ionized component in the deposited material enhances the generation processes in view of the creation of deep defect levels in film structures.

Одной из наиболее актуальных проблем современной альтернативной энергетики является создание недорогих эффективных преобразователей в электричество тепловой энергии от различных источников. Особый интерес в этой связи представляет тепловольтаический эффект – генерация в кремнии и других полупроводниках эдс и носителей зарядов, величина которой зависит от дефектов структуры [1]. Было показано [1], что условием проявления эффекта является обеспечение в кремниевом материале концентрации глубоких энергетических уровней выше  $10^{18}\text{см}^{-3}$  независимо от их природы, а в [2] экспериментально наблюдалось значительное увеличение эдс и токов при нагреве полученных вакуумным осаждением плёночных p-n-структур после  $\gamma$ -облучения с дозой  $10^9$  рад, что однозначно свидетельствует о связи процессов генерации с дефектами собственной структуры.

В этой связи, представляет интерес исследование возможности усиления тепловольтаических свойств полупроводниковых плёнок непосредственно в процессе их роста за счёт создания дефектов структуры ионной компонентой осаждения. Для определения оптимальных условий получения полупроводниковых плёнок из частично ионизированных потоков необходимо определить соответствующие параметры ионного облучения, в первую очередь, энергию бомбардирующих частиц. С этой целью нами было проведено компьютерное моделирование процессов взаимодействия ионов  $\text{Si}^+$  с различными энергиями с кремниевыми мишенями. Расчеты проводились на основе динамического кода CASWIN-D Монте-Карло [3,4]. В этом коде движение ионов и атомов в мишени рассматривалось в рамках приближения парных столкновений. Однако учитываются нелокальные потери упругой энергии, в том числе «дальние» столкновения с ударным параметром  $> \rho_0(E)$ , где  $\rho_0(E)$  - полный радиус упругого сечения, т.е. при рассеянии угол  $\theta \leq \theta_{\min} \sim 1.5^\circ$ . В отличие от существующих программ, таких как TRIM-код (например, [5]), где вероятность столкновения с целевым атомом данного сорта зависит только от концентрации компонентов, в нашей модели она зависит от отношения полных упругих сечений к энергии и виду сталкивающихся атомов. Использовались потенциалы Циглера-Бирсэка-Литтмарка (ZBL) и «Кг-С» [6]. Были учтены локальные [7] и нелокальные [8] неупругие потери энергии. Кроме того, модель учитывает вероятность термического отжига ближайшего дефекта в каскаде, внедрениях и вакансиях, предполагая, что  $R_{I-V} \leq R_a$ . Радиус аннигиляции, который мы использовали, составлял около 1 нм. Был использован прямоугольный поверхностный барьер. При рассеянии ионов он принимался близким к нулю и равным энергии сублимации для распыления атома мишени.

В таблице приведены результаты бомбардировки поверхности мишеней Si ионами  $\text{Si}^+$  в диапазоне энергий от 100 эВ до 1000 эВ.

Энергия ионов $E_0$ , eV	$R_p \pm \Delta R_p$ (angstrom)	$R_{\text{prad}} \pm \Delta R_{\text{prad}}$ (angstrom)	$N_v$
100	$7.3 \pm 4.02$	$4.66 \pm 2.7$	5.91
200	$11.58 \pm 6.36$	$7.15 \pm 4.22$	11.66
300	$15.09 \pm 8.32$	$9.11 \pm 5.44$	13.03
400	$18.31 \pm 10.13$	$10.91 \pm 6.59$	16.37
500	$21.16 \pm 11.6$	$12.54 \pm 7.58$	19.61
1000	$34.01 \pm 18.61$	$19.38 \pm 11.85$	35.19

Здесь  $R_p$  - это среднее значение прогнозируемых диапазонов, а  $\Delta R_p$  - его стандартное отклонение,  $R_{\text{prad}}$  - среднее значение радиального проецируемого

диапазона в плоскости, перпендикулярной оси OX, а  $\Delta R_{\text{prad}}$  - его стандартное отклонение,  $N_V$  - среднее количество вакансий на один падающий атом.

На рис.1 представлены распределения вероятностей создания вакансий при разных энергиях  $E_0$  ионов кремния при бомбардировке поверхности кремниевой мишени. Ширина ступенек выбрана равной постоянной решетке кристаллического кремния - 5,3 Å, что соответствует толщине четырех монослоев кремния. Исходя из этих результатов, можно видеть, что при энергиях ионов 500 эВ вероятность образования вакансий простирается до глубины 50 Å и распределяется более равномерно с учетом непрерывного роста плёнок, и данная энергия выбрана нами в дальнейших экспериментах.

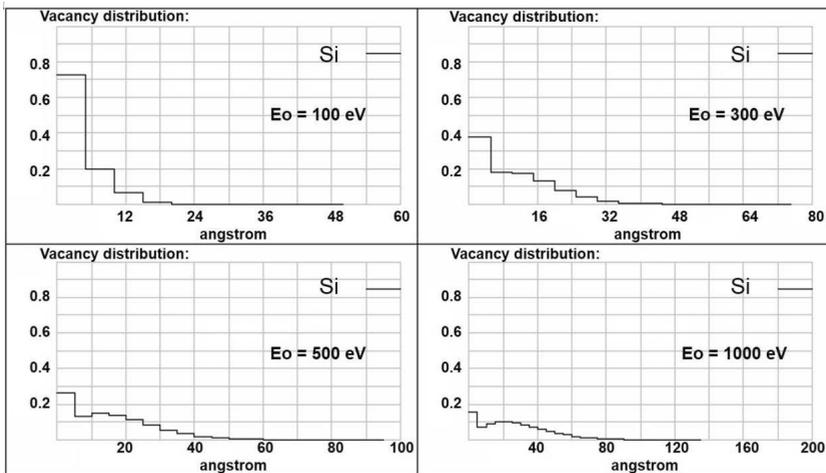


Рис.1. Вероятность создания вакансий при различных энергиях  $E_0$  ионов  $\text{Si}^+$ .

Плёночные кремниевые р-п-структуры были получены на установке вакуумного осаждения [9] в вакууме  $10^{-6}$ Торр при температурах подложек  $\leq 1000$  К. Степень ионизации осаждаемого потока составляла от 0,15 до 1% при скорости роста плёнок от 0,6 до 1 мкм/мин. Оценка влияния ионного облучения свидетельствует, что плёнки, полученные при осаждении из частично ионизованного потока, показывают при нагреве в области температур 400-700 К более высокие напряжения холостого хода  $U_{xx}$  и тока короткого замыкания  $I_{кз}$  по сравнению с образцами, выращенными в тех же условиях, но без наличия ионной компоненты (рис.2). Значения  $U_{xx}$  и  $I_{кз}$ , зависят от

температуры образцов; так, при нагреве до 700 К величина  $U_{xx}$  возрастает более чем вдвое, а  $I_{кз}$  – примерно в 5 раз по сравнению с плёнками, выращенными без ионизированной компоненты.

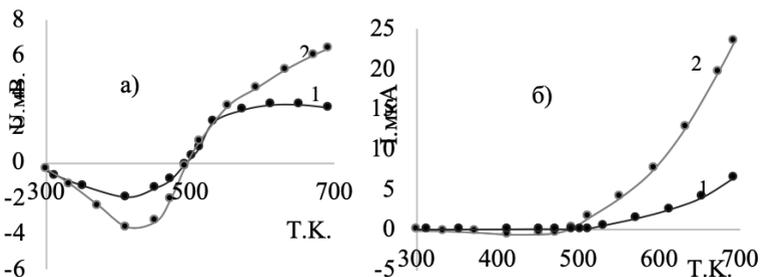


Рис.2. Генерация при нагреве напряжения холостого хода  $U_{xx}$  (а) и тока короткого замыкания  $I_{кз}$  в плёночных структурах Si/Si, полученных методом вакуумного осаждения из неионизованного (1) и частично ионизованного потока (2).

Наблюдаемое увеличение объясняется созданием бомбардирующими ионами в структуре осаждаемой пленки в процессе её роста дополнительных дефектов, ответственных за процессы генерации эдс и носителей заряда при нагреве. Таким образом, ионно-стимулированное вакуумное осаждение может служить эффективным методом получения плёночных полупроводниковых структур для создания на их основе преобразователей тепловой энергии в электрическую, способных работать в области достаточно высоких температур.

[1] M.S.Saidov, B.M.Abdurakhmanov, L.O.Olimov, Applied Solar Energy 43 (2007) 203.  
 [2] Б.М.Абдурахманов, М.Х.Ашуров, Х.Б.Ашуров, Ш.К.Кучканов, С.Е.Максимов, С.Ж.Ниматов, Узбекский физический журнал 16(3) (2014) 219  
 [3] T.S.Pugacheva, F.G.Jurabekova, Y.Miyagawa, S.Kh.Valiev, Nucl.Inst.Meth. B 127/128 (1997) 260.  
 [4] Kh.Ashurov, F.Djurabekova, S.Maksimov, A.Nikiforov, S.Tadjimuratov, B.Oksengendler, Nucl.Inst.Meth. B, 282 (2012) 38.  
 [5] W.Eckstein, J.P.Biersack, Appl.Phys. A 37 (1985) 95.  
 [6] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, The stopping and Range of Ions in Solids, v.7, Pergamon Press, New York, 1985, p.317.  
 [7] O.S.Oen, M.T.Robinson, Nucl.Inst.Meth. B 132 (1985) 647.  
 [8] J.Lindhard, M.Sharff and H.E.Schiott, Mat.Fys. Medd.Dan.Vid.Selsk. 33 (1968) 1.  
 [9] Kh.B.Ashurov, B.M.Abdurakhmanov, Sh.K.Kuchkanov, S.E.Maksimov, S.Zh.Nimatov, Applied Solar Energy 48(4) (2012) 245.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ КРЕМНИЯ В ПЛЕНКИ ОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МЕМРИСТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**  
**EFFECT OF SILICON ION IMPLANTATION IN SILICON OXIDE FILMS ON THE PARAMETERS OF RESISTIVE SWITCHING OF MEMRISTORS ON THEIR BASIS**

Е.В. Окулич<sup>1</sup>, В.И. Окулич<sup>2</sup>, Д.И. Тетельбаум<sup>1</sup>, А.Н. Михайлов<sup>1</sup>, А.В. Здравейцев<sup>1</sup>,  
В.Л. Воробьев<sup>3</sup>  
E.V. Okulich<sup>1</sup>, V.I. Okulich<sup>2</sup>, D.I. Tetelbaum<sup>1</sup>, A.N. Mikhaylov<sup>1</sup>, A.V. Zdoroveishchev<sup>1</sup>,  
V.L. Vorobyev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ННГУ им.Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина – 23/3, Нижний Новгород, Россия,  
e-mail: eokulich@nifti.unn.ru;

<sup>2</sup> НИУ РАНХиГС, пр. Гагарина – 46, Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. им. Татьяны  
Барамзиной – 34, Ижевск, Россия

The effect of ion irradiation on the characteristics of memristors based on silicon oxide films obtained by magnetron sputtering and electron-beam deposition has been studied. The results show the possibility of tailoring the characteristics of memristors using the developed technological processes.

В последнее время усилия многих групп исследователей направлены на создание элементов энергонезависимой памяти нового типа – на основе так называемого мемристивного эффекта (мемристоров), заключающегося в резком переходе (по разным оценкам за время от нескольких нс до сотен нс) из состояния с высоким сопротивлением (СВС) в состояние с низким (СНС) и обратно. Изменение величины сопротивления при этом может достигать нескольких порядков величины.

Подобный эффект наблюдается в тонкопленочных структурах различных типов (различной природы), однако наиболее перспективным представляется использование структур типа «металл-диэлектрик-металл» с плёнками оксидов металлов (TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>(Y) и др.), имеющих микрокристаллическую структуру, а также аморфного оксида кремния. В связи с хорошо развитой технологией использования аморфных плёнок диоксида кремния в микроэлектронике их использование для создания таких устройств представляется особенно перспективным [1, 2, 3].

Обеспечение стабильности и уменьшение разброса вольтамперных характеристик (ВАХ) мемристоров является актуальной задачей. В этой связи представляет интерес исследование возможности использования такого хорошо отработанного технологического процесса, как ионная имплантация, для управления этими параметрами. К настоящему времени установлено, что мемристивный эффект в структурах на основе неорганических оксидов обусловлен формованием в них

проводящих шнуров (филаментов), образование и эволюция которых связаны как с поверхностными неоднородностями, так и с собственными дефектами в плёнках. Облучение ионным пучком можно использовать для целенаправленного и контролируемого создания устойчивых дефектных структур, служащих зародышами филаментов [4].

Нами изучено влияние облучения ионами  $\text{Si}^+$  на электрофизические (ВАХ и вольтфарадные (С-V)) характеристики мемристивных структур на основе двух типов плёнок аморфного диоксида кремния, которые отличались типом подложки и методом получения. Схематические изображения структур показаны на рис. 1. Плёнки 1-го типа создавались методом магнетронного распыления (структура: Au (40 nm)/Zr (8 nm)/SiO<sub>2</sub>(40 nm)/TiN (25 nm)/Ti (25 nm)/SiO<sub>2</sub> (500 nm)/Si, рис. 1а); 2-го типа – методом электронно-лучевого осаждения (структура: Au (40 nm)/Pd (8 nm)/SiO<sub>2</sub>(40 nm)/p-Si, рис. 1б). До нанесения верхних контактов структуры обоих типов облучались ионным пучком  $\text{Si}^+$ . Доза ( $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и энергия (20 кэВ) ионов подбирались с учётом толщины плёнки таким образом, чтобы максимум внедрённых ионов приходился примерно на середину плёнки.

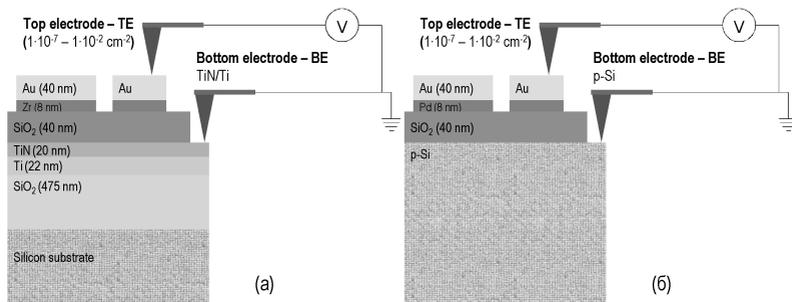


Рис. 1. Схемы исследуемых структур, полученных: (а) методом магнетронного распыления; (б) методом электронно-лучевого осаждения.

Дополнительно было изучено влияние стабилизационного отжига при 400 °С в атмосфере азота на свойства плёнок, полученных магнетронным распылением, после их нанесения. Для этого часть образцов была подвергнута отжигу при температурах 600 °С, 800 °С, 1000 °С. Установлено, что мемристивные структуры, отождённые при 800-1000 °С, оказались изначально в проводящем состоянии и на них не удалось провести электроформовку (процесс, при котором происходит формирование филаментов под действием приложенного электрического поля). Анализ ВАХ

проводился для следующих образцов: контрольных образцов (необлученных и неотожженных), отожжённого при 600 °С, а также облученного и отожженного при 600 °С образцов. На рис. 2 приведены ВАХ для этих образцов. Видно, что как отжиг, так и ионное облучение улучшают ВАХ мемристоров. При этом отжиг ухудшает повторяемость ВАХ от контакта к контакту, а облучение заметно улучшает этот показатель. Отметим, что в результате облучения происходит увеличение отношения сопротивлений в проводящем и непроводящем состоянии  $R_{СВС}/R_{СНС}$  в области положительных напряжений.

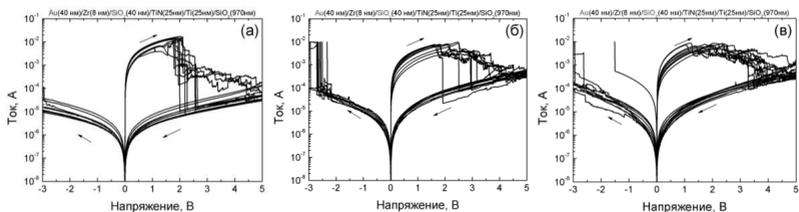


Рис. 2. Типичная ВАХ образцов на основе SiO<sub>2</sub>, изготовленных методом магнетронного распыления: (а) контрольного (необлученного и неотожженного), (б) отожжённого при 600 °С, (в) облученного и отожженного при 600 °С.

С целью изучения возможного влияния высокотемпературного отжига на состояние поверхности пленки SiO<sub>2</sub> (1-го типа) было проведено исследование морфологии поверхности образцов до нанесения верхнего контакта методом атомно-силовой микроскопии на установке Solver-Pro M. В результате исследования было обнаружено значительное изъязвление поверхности слоя окисла тем больше, чем выше температура отжига, что может быть связано с интенсивным испарением [5].

Дополнительно было проведено исследование количественного состава и химического состояния элементов в диоксиде кремния (1-го типа) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Наиболее существенным результатом явилось обнаружение глубокого (почти до середины оксидного слоя) встраивания атомов Ti и N в пленку SiO<sub>2</sub> с образованием новых химических соединений этих элементов с кислородом и кремнием с вероятной диффузией кислорода и кремния в плёнку TiN в процессе нанесения плёнки диоксида кремния.

Мемристивные структуры на основе плёнок диоксида кремния, полученных электронно-лучевым осаждением, перед измерением ВАХ отжигались при температуре 400 °С. Для них изменилась полярность процессов резистивного переключения (переходов от СВС к СНС и обратно) (рис. 3). Полученная полярность соответствует

результатам, представленным в [1]. Видно, что и в этом случае наблюдается улучшение ВАХ в результате облучения: существенно возрастают отношения сопротивлений в СВС и СНС.

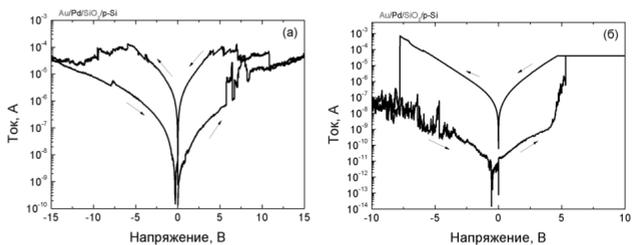


Рис. 3. Типичные ВАХ образцов на основе SiO<sub>2</sub>, изготовленного методом электронно-лучевого осаждения: (а) необлученного, (б) облученного.

Также были проведены измерения C-V характеристик на структурах как 1-го, так и 2-го типов. Было обнаружено, что мемристивные устройства на основе плёнок 2-го типа демонстрируют существенно большую повторяемость от контакта к контакту как до, так и после облучения.

Результаты исследования показали принципиальную возможность управления свойствами мемристоров на основе пленок аморфного диоксида кремния внедрением в них избыточных атомов Si методом ионной имплантации. Также можно сделать вывод о предпочтительном использовании использования метода электронно-лучевого распыления для создания таких устройств.

Работа частично выполнена при поддержке Правительства Российской Федерации (контракт № 074-02-2018-330 (2)).

1. A. Mehonic, A.L. Shluger, D. Gao, I. Valov, E. Miranda, D. Ielmini, A. Bricalli, E. Ambrosi, C. Li, J.J. Yang, Q. Xia, A. J. Kenyon // *Adv. Mater.* 2018. № 1801187. P. 1.
2. А.Н. Белов, А.А. Перевалов, В.И. Шевяков // *Известия вузов. Электроника.* 2017. Т. 22. №4. С. 305.
3. Guseinov D.V., Tetelbaum D.I., Mikhaylov A.N. *International Journal of Nanotechnology.* 2017. V.14, n.7/8 – P.604.
4. Окулич Е.В., Окулич В.И., Тетельбаум Д.И. *ПЖТФ.* 2020. Т.46, Вып.1. С. 24.
5. M. Klevenz, S. Wetzel, M. Möller, A. Pucci. *App. Spectroscopy.* 2010. Vol. 64, Issue 3. P. 298

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ Si  
ПРИ ПОСТИМПЛАНТАЦИОННОМ ОТЖИГЕ SiO<sub>2</sub>  
SIMULATION OF THE INITIAL STAGE OF Si CLUSTER FORMATION UPON  
POST-IMPLANTATION ANNEALING OF SiO<sub>2</sub>**

Е.В. Окулич<sup>1</sup>, В.И. Окулич<sup>2</sup>, Д.И. Тетельбаум<sup>1</sup>, А.Н. Михайлов<sup>1</sup>  
E.V. Okulich<sup>1</sup>, V.I. Okulich<sup>2</sup>, D.I. Tetelbaum<sup>1</sup>, A.N. Mikhaylov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина – 23/3, Нижний Новгород, Россия,  
e-mail: eokulich@nifti.unn.ru;

<sup>2</sup> НИУ РАНХиГС, пр. Гагарина – 46, Нижний Новгород, Россия

The evolution of the SiO<sub>1.7</sub> defect structure caused by ion implantation of Si<sup>+</sup> and post-annealing at 1500 K for 100 ns has been simulated. Clustering of embedded silicon atoms is detected for the selected ion dose of 1·10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>.

В настоящее время продолжается интенсивный поиск путей улучшения характеристик и стабильности приборных структур и элементов энергонезависимой памяти нового типа [1]. При этом основными для исследователей в этой области остаются вопросы о природе стохастичности и стабильности электрофизических характеристик мемристивных устройств. Сформировалось устойчивое мнение об определяющем влиянии на эти характеристики дефектов рабочего слоя мемристора [2, 3]. В связи с этим представляется перспективной возможность управления характеристиками мемристора за счёт модификации дефектной структуры, в частности, методом ионной имплантации. Так, в работе [4], было обнаружено улучшение ВАХ мемристоров на основе аморфных плёнок SiO<sub>2</sub> (a-SiO<sub>2</sub>), облучённых ионами Хе<sup>+</sup>. Проведение данного исследования было инициировано тем, что, согласно общепринятой модели образования путей проводимости (филаментов), для диэлектриков на основе неорганических окислов основным агентом, обеспечивающим их высокую проводимость, являются вакансии кислорода. Однако, наряду с кислородными вакансиями, в процессе формовки и переключения мемристивных структур формируются и междоузельные атомы. Образование дефектов обоих типов имеет место и при ионном облучении. При наличии высоких температур, развивающихся во время формовки и переключения [5,6], а также при отжигах ионно-имплантированных мемристивных структур, возможны явления кластерообразования кремния, а образовавшиеся кластеры могут, в свою очередь, влиять на их характеристики. Так, в [7] было экспериментально установлено существование кластеров Si в филаментах мемристоров на основе SiO<sub>2</sub>.

В [4] методом молекулярной динамики нами было установлено, что введение в  $\alpha\text{-SiO}_2$  15% кислородных вакансий приводит к формированию компактных образований (комплексов) из 2-3 атомов Si при температурах 300-900 К за время  $\sim 10$  нс. Однако, в этом расчёте не учитывались междоузельные атомы Si, образующиеся в каскадах смещения, что также могло катализировать процесс формирования Si-кластеров. Полученный результат даёт основания предположить, что механизм проводимости по филаменту в  $\alpha\text{-SiO}_2$  может реализовываться не только с участием вакансий кислорода, но и нанокластеров кремния. Поскольку установлено, что в зоне филамента (5-20 нм) температура в состоянии низкого сопротивления может достигать более 1000 К [5, 6], то можно предполагать наличие процесса самоотжига дефектных структур в этой области. Поэтому представляет интерес теоретически (а затем экспериментально) исследовать влияние на ВАХ мемристоров на основе этого материала избыточных атомов кремния.

С этой целью для оценки скорости и «глубины» процессов атомной перестройки нами было проведено молекулярно-динамическое моделирование с использованием пакета LAMMPS [8] процесса отжига аморфного  $\text{SiO}_{1.7}$ , облучённого ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 20 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$  при температуре 900 К и 1500 К. Результаты расчётов при двух температурах для разных физических времен процессов отжига были сопоставимы, однако время, равное 100 нс, за приемлемое машинное время счёта удалось достичь только для температуры 1500 К. Отмеченное время примерно соответствует периоду обычно подаваемых на мемристор при тестировании их качества высокочастотных импульсов. Поэтому окончательные результаты моделирования были получены и проанализированы для этой температуры.

Основной задачей реализации численного эксперимента было создание моделируемого объёма  $\alpha\text{-SiO}_2$ , изначально содержащего 15% вакансий кислорода и насыщенного ионами кремния в соответствие с заданной дозой на определённой глубине, а также содержащего точечные дефекты, созданные этими ионами. За основу был взят тот же объём  $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}^3$ , что и использованный в работе [4].

Общая схема расчёта представлена на рис. 1. Для расчёта числа смещённых в междоузлия атомов кремния и кислорода, а также их вакансий на разных глубинах проникновения ионов в мишень были использованы данные программы SRIM [9] для глубины 20 нм  $\alpha\text{-SiO}_2$ , что соответствовало половине толщины плёнок, использованных в наших экспериментах с мемривными структурами.

Рассчитанное суммарное число дефектов структуры создавалось их случайным удалением, а имплантированные ионы  $\text{Si}^+$  – случайным внедрением в межатомное пространство при выполнении условия, что расстояние между двумя атомами не должно было быть меньше суммы атомных радиусов соответствующих соседей.

Координаты атомов кластеров периодически фиксировались с временным промежутком 5 нс (начиная с 25 нс) и приводились к нулевой температуре. Полученные значения координат использовались для оценки структурных характеристик моделированного объёма с использованием специально написанного комплекса программ.

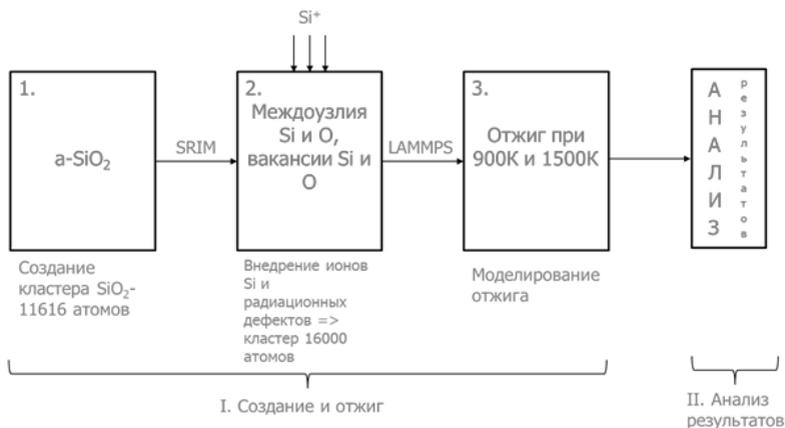


Рис. 1. Схема проведения расчета.

Обработка массива координат позволила наблюдать эволюцию в процессе отжига числа, взаимного расположения скоплений атомов кремния, размеров кластерных образований и основных структурных единиц аморфного диоксида кремния типа Si-O<sub>4</sub>. Также рассчитывались радиальные функции распределения атомов как отмеченных образований, так и моделируемого объема в целом, а также углы между связями.

Некоторые результаты представлены на рис. 2. На нем показаны изменения числа кластеров, содержащих разное число атомов кремния, в зависимости от времени отжига. Они свидетельствуют о взаимном перетекании атомов кремния между кластерами разного размера.

Расчет радиальных функций распределения, проведенный для кластеров с достаточно большим числом атомов кремния, показал их соответствие структуре кристаллического Si.

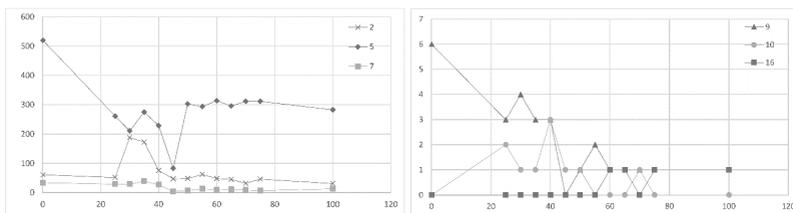


Рис. 2. Временная зависимость числа кластеров, содержащих разное число (2, 5, 7, 9, 10, 16) атомов кремния.

Таким образом, проведенный расчет показал возможность существенной перестройки структуры слоя  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в мемристоре в условиях высокой концентрации внедренного кремния и (или) большой концентрации вакансий. Поскольку такие процессы с большой вероятностью сопровождаются перестройкой электронной подсистемы в локальной области, именно они могут быть ответственны за стохастичность процесса мемристингового переключения, шумовые характеристики и, в конечном счёте, деградацию мемристора.

Работа поддержана Правительством Российской Федерации (контракт № 074-02-2018-330 (2)).

1. Arun N., Sangani L.D.V., Kumar K. Vinod, Mangababu A., Krishna M.G., Pathak A.P., Nageswara Rao S.V.S. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol.32. P. 2973.
2. Mikhaylov A.N., Guseinov D.V., Belov A.I. et al. *Chaos, Solitons & Fractals*. 2021. Vol.144. P.110723.
3. Guseinov D.V., Tetelbaum D.I., Mikhaylov A.N. et al. *International Journal of Nanotechnology*. 2017, 14 (7/8). P.604.
4. Окулич Е.В., Окулич В.И., Тетельбаум Д.И. ПЖТФ. 2020. Т.46, Вып.1. С. 24.
5. G. Pahinkar D., Basnet Pr., P. West M., Zivasatienraj B., Weidenbach A., Doolittle W.A., Vogel E., Graham S. *AIP Advances*. 2020. V.10. P. 035127.
6. Ma Ya., Li D., Herzing A.A., A. Cullen D.A., Sneed Br. T., More K.L., Nuhfer N.T., Bain J.A., Skowronski M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10, №27. P. 23187.
7. E. Manolov, J. Paz-Delgadillo, V. Dzhurkov, N. Nedev, D. Nesheva, M. Curiel-Alvarez, B. Valdez-Salas. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. № 1186. P. 012022-1.
8. <https://lammps.sandia.gov/>
9. <http://srim.org/>

**ВЛИЯНИЕ КОРОТКОИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ  
НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al-Si-N ПОКРЫТИЙ  
INFLUENCE OF SHORT-PULSED ION IRRADIATION  
ON THE OPTICAL PROPERTIES OF Al-Si-N COATINGS**

С.К. Павлов<sup>1</sup>, Ф.В. Конусов<sup>1</sup>, А.Л. Лаук<sup>1</sup>, Р.М. Гадиров<sup>2</sup>, В.А. Тарбоков<sup>3</sup>, Г.Е. Ремнёв<sup>3</sup>  
S.K. Pavlov<sup>1</sup>, F.V. Konusov<sup>1</sup>, A.L. Lauk<sup>1</sup>, R.M. Gadirov<sup>2</sup>, V.A. Tarbokov<sup>3</sup>, G.E. Remnev<sup>3</sup>

*<sup>1</sup>Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, Томский политехнический университет, пр-т Ленина 30, г. Томск, Россия, e-mail: [lab.sergey@gmail.com](mailto:lab.sergey@gmail.com)*

*<sup>2</sup>Физический факультет, Томский государственный университет, пр-т Ленина 36, г. Томск, Россия*

*<sup>3</sup>Инженерная школа новых производственных технологий, Томский политехнический университет, пр-т Ленина 30, г. Томск, Россия*

The report presents the results of the effect of irradiation with intense pulsed ion beam (pulse duration – 90 ns, accelerating voltage – 200 kV, beam composition – C<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> - 85/15 %) on optical and electrical properties of aluminum nitride films and nanocomposite Al-Si-N coatings with a various Si content deposited by a reactive magnetron sputtering onto a silicon substrate.

Использование широко-зонных нитридных соединений в радиационно-стойких приборах твердотельной электроники стимулирует проведение теоретических и экспериментальных исследования их электронной структуры и свойств до и после воздействия потоков различных высокоэнергетических заряженных частиц и последующего термического или радиационного отжига. Радиационно-стойким к ионному облучению является и композитное покрытие Al-Si-N [1]. Данный материал обладает высокой твердостью, химической инертностью и стойкостью к высоко-температурному воздействию, что в совокупности с прозрачностью в диапазоне видимого света делает его перспективным материалом для защитных оптически прозрачных покрытий. Нанокompозитные покрытия Al-Si-N состоят из разделенных фаз с кристаллической (нитрид алюминия) и аморфной (нитрид кремния) структурой, что обеспечивает их высокую радиационную стойкость. Поскольку оценка радиационной стойкости покрытий, нанесенных на массивные металлические и полупроводниковые подложки, по изменению их структурно-фазовых и электрофизических характеристик зачастую затруднена, то целесообразнее исследовать радиационную чувствительность оптических и электрических параметров тонкопленочных материалов к малым дозам ионов.

### Методика исследований.

В данной работе рассмотрено влияние облучения импульсным ионным пучком ( $\tau_p = 90$  нс,  $U_{\text{укл.}}$  200 кВ, состав пучка – ионы углерода и протоны ( $< 15\%$ )) на оптические и электрические свойства пленок нитрида алюминия и кремния и нанокompозитных покрытий Al-Si-N, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления на монокристаллическую кремниевую подложку. Были получены покрытия Al-Si-N с различным содержанием кремния: 10 ат. % (Al-Si-N 90/10), 30 ат. % (Al-Si-N 70/30) и 96 ат. % (Al-Si-N 4/96). Толщина пленок, рассчитанная по интерференционной картине, составляла  $d = 1.3\text{--}3.2$  мкм и не менялась при облучении. Покрытия облучались в режимах: 1) плотностью энергии за один импульс  $J = 0,35$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов  $N = 1\text{--}180$  имп., 2) плотностью энергии за один импульс  $J = 0,75$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов  $N = 1\text{--}4$ . Оба режима облучения предполагали отсутствие плавления материала покрытий.

Покрытия исследовались методами диффузного отражения на спектрометре Avaspec 2048 в интервале энергии  $h\nu = 1.3\text{--}3.6$  эВ. Спектральные зависимости показателя поглощения  $\alpha(h\nu)$  были получены из спектров диффузного отражения  $R(h\nu)$  по соотношению:  $\alpha(h\nu) = (1/d) \times (1 - R(h\nu))^2 / R(h\nu)$ . Далее спектры аппроксимировались правилом Урбаха в интервалах энергии  $\Delta(h\nu)$ , в которых  $\ln\alpha \sim h\nu$  [2]:  $\alpha(h\nu) \propto e^{(h\nu/E_U)}$ , где  $E_U$  – энергия Урбаха. Относительная интегральная радиационная чувствительность  $S = \Delta\alpha_i/\alpha_0$ , рассчитанная усреднением величин  $\Delta\alpha_i(h\nu)$  и  $\alpha_0(h\nu)$  в интервале 1.3–3.6 эВ, представляла основной параметр оценки радиационной стабильности материалов. Поверхностная электропроводность  $\sigma$  измерялась методом накладных электродов.

### Результаты и обсуждение.

Облучение материалов ионами в указанных режимах сопровождается конкурирующими процессами накопления дефектов, генерируемых по механизмам упругого и неупругого взаимодействия ускоренных ионов с матрицей, их аннигиляции вследствие быстрого нагрева поверхностных слоев до высоких температур 1300–1500 К в течение короткого времени  $10^{-3}\text{--}10^{-2}$  с с последующим охлаждением. Ограничение интенсивности дефектообразования происходит и за счет радиационного отжига при аннигиляции дефектов, например, радиационных вакансий с междоузельными атомами, присутствующими в материалах. Определенный вклад вносит диссоциация нестабильных комплексов дефектов с последующим преобразованием их в более простые дефекты.

Изменение радиационной чувствительности исследованных материалов  $S$  от дозы облучения прямо пропорциональной числу импульсов зависит от их композиционного состава и энергии пучка ионов при этом выделяется по две стадии облучения (рис. 1). На первой стадии облучения процесс аннигиляции дефектов, обусловленный радиационным и/или термическим отжигом, явно преобладает над накоплением их концентрации. Влияние отжига на аннигиляцию дефектов усиливается при энергии пучка  $0.75 \text{ Дж/см}^2$ . В целом радиационная чувствительность снижается с содержанием кремния в покрытиях, что более заметно проявляется при большой энергии пучка  $0.75 \text{ Дж/см}^2$ . На второй стадии облучения происходит преобладанием накопления дефектов над их аннигиляцией. Снижение радиационной чувствительности с концентрацией кремния заметно, так же как и на первой стадии, хотя это влияние не всегда однозначно. Так, например, в случае покрытия Al-Si-N 4/96, облученного  $N = 60$  имп. неожиданный рост величины  $S$  может быть вызван формированием комплексов из радиационных дефектов, присущих нитриду кремния.

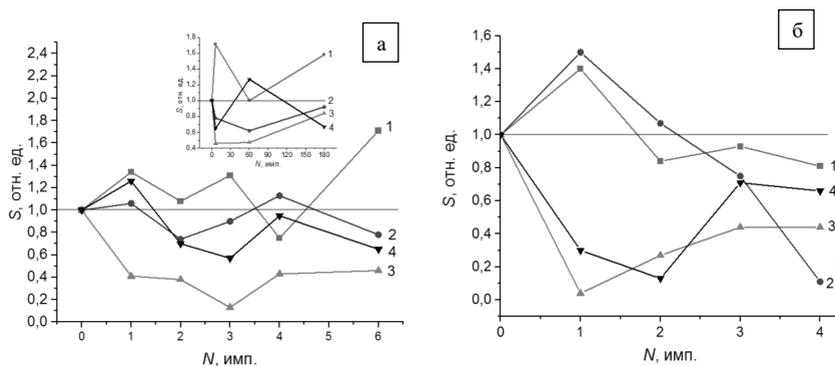


Рисунок 1. Зависимость радиационной чувствительности  $S$  от числа импульсов  $N$  для покрытий: 1 – AlN, 2 – Al-Si-N 90/10, 3 – Al-Si-N 70/30, 4 – Al-Si-N 4/96. Плотность энергии а)  $0,35 \text{ Дж/см}^2$ , б)  $0,75 \text{ Дж/см}^2$ .

Другим важным фактором, обеспечивающим радиационную стабильность, является степень взаимодействия между ростовыми дефектами и радиационными дефектами материалах, которое осуществляется посредством перекрытия их уровней и обмена оптическими электронами. Влияние непрерывной составляющей распределения уровней дефектов в запрещенной зоне тесно связано с суммарным количеством структурного беспорядка пропорционального не только концентрации природных дефектов, но и энергии Урбаха  $E_U$  согласно подходам, развитым, например, в [2, 3]. Как

показала зависимость  $S(E_u)$  в покрытиях Al-Si-N 70/30 и Al-Si-N 4/96 с преобладающей долей непрерывного спектра уровней увеличение степени перекрытия между уровнями дефектов, пропорциональной энергии Урбаха, сопровождается уменьшением радиационной чувствительности покрытий, то есть ростом их стойкости (рис. 2). Общая полоса значений экспериментально определенных величин ограничивается линиями вида  $S = -A' \cdot E_u + B'$ , где коэффициенты  $A' = 2.2 \text{ эВ}^{-1}$  и  $1.9 \text{ эВ}^{-1}$  и  $B' = 1.9$  и  $2.4$ .

Пленки AlN и покрытия Al-Si-N имеют очень низкую поверхностную электропроводность  $\sigma \leq 10^{-14} \text{ S}/\square$ . Это связано с широкой запрещенной зоной нитридов и с высокой плотностью локализованных уровней ростовых дефектов и слабой их заселенностью носителями заряда. Низкая подвижность носителей заряда обусловлена рассеивающим влиянием границ между структурными фрагментами. Уровень Ферми в нелегированных нитридах закреплен вблизи середины их запрещенной зоны. Это подтверждается измерениями фото- и термостимулированных токов, которые свидетельствуют о симметричном распределении донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне. С увеличением содержания кремния от 0 до 96 at.% электропроводность покрытий увеличивается от  $7 \cdot 10^{-16} \text{ S}/\square$  до  $3 \cdot 10^{-14} \text{ S}/\square$ . Это позволяет предположить, что неглубокие уровни кремний содержащих дефектов, свойственных нитриду кремния, дают основной вклад в транспорт заряда. Электропроводность пленок AlN, Al-Si-N 90/10, Al-Si-N 70/30 при облучении их ионами изменяется незначительно. Введение глубоких уровней радиационных дефектов, играющих роль центров захвата и локализации носителей заряда, не способно существенно увеличить электропроводность. Увеличение электропроводности покрытия Al-Si-N 4/96 от  $3 \cdot 10^{-14} \text{ S}/\square$  до  $10^{-8} \text{ S}/\square$  после дозы 600 MGy вызвано появлением неглубоких электрически активных уровней радиационных дефектов, свойственных нитриду кремния. В целом, стабильность электрических характеристик пленок AlN и Al-Si-N подтверждает их радиационную стабильность.

[1] Musil J. Surf. Coat. Techn. 207 (2012) 50.

[2] Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lauk A.L., Lebedynskiy A.M., Legostaev V.N., Smolyanskiy E.A. Key Eng. Mater. 712 (2016) 3.

[3] Weinstein I. A., Zatsepin A. F., Kortov V. S. Phys. Solid State. 43 (2001) 246.

**РАДИАЦИОННОЕ ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ 50 кэВ ЭЛЕКТРОНАМИ НА  
СТРУКТУРУ КВАРЦА  
RADIATION EFFECT OF 50 keV ELECTRON IRRADIATION ON QUARTZ  
STRUCTURE**

О.А. Подсвиров<sup>1</sup>, А.И. Сидоров<sup>2</sup>, Д.А. Кирпиченко<sup>1</sup>, У.В. Юрина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Санкт-Петербургский Политехнический Университет  
Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup> *Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия*

Structural changes appearing in quartz glass under 50 keV electron irradiation in the 5-80 mC / cm<sup>2</sup> dose range is investigated by Raman spectroscopy. Irradiation with doses less than 5 mC/cm<sup>2</sup> leads to a decrease in the concentration of siloxane rings in the amorphous glassy network. A further increase in the irradiation dose is first accompanied by the restoration of siloxane rings. Complete and irreversible destruction of the glass structure and structural units of the glass network occurs at doses above 40 mC/cm<sup>2</sup>.

Основными процессами, происходящими в стекле при облучении электронами с относительно низкой энергией (1-100 кэВ), являются: (i) появление под поверхностью стекла отрицательно заряженной области, сформированной термализованными электронами, (ii) полевая миграция подвижных положительных ионов металла в отрицательно заряженную область, которая приводит к перераспределению компонентов стекла и локальному изменению его химических свойств; (iii) разрыв химических связей сетки стекла быстрыми электронами. Результатом этого является появление структурных дефектов, и изменение структуры стекла и других его характеристик. Для изучения последнего процесса в чистом виде наиболее удобным объектом является чистое кварцевое стекло, не содержащее добавок.

Ранее, в ряде работ исследовалось влияние ионизирующих излучений (таких как рентгеновские лучи,  $\gamma$ -лучи, тяжелые энергичные ионы, синхротронное и УФ излучения) на структурные и иные свойства стекол. Например, в работе [1] методами рамановской спектроскопии исследовались структурные изменения в кварцевом стекле при облучении электронами с энергией 2.5МэВ. В то же время, почти нет работ, в которых изучается влияние облучения электронами с относительно низкой энергией на структуру и свойства стекол, хотя этот интервал энергий электронов наиболее перспективен для использования в нанотехнологиях.

#### **Методика**

В экспериментах использовались пластины из оптического кварцевого стекла КУ-2, размером 15×15 мм<sup>2</sup> и толщиной 3 мм. Облучение при комнатной температуре электронами с энергией 50 кэВ, дозы облучения 5–80 МКл/см<sup>2</sup>, при плотности тока 50

мкА/см<sup>2</sup>, проводилось с помощью электронно-лучевой установки JEVD-2. Как показали расчеты, при таких условиях поверхностные слои стекол могли нагреться до температуры не выше 150<sup>0</sup> С. Диаметр пучка был равен 1.5-2 мм. Сверху, для удаления заряда, наносилась пленка Al толщиной 50 nm, которую впоследствии удаляли в растворе KOH. Спектры комбинационного рассеяния измерялись с помощью спектрометра-микроскопа inViaRaman (Renishaw) при комнатной температуре.

### Экспериментальные результаты

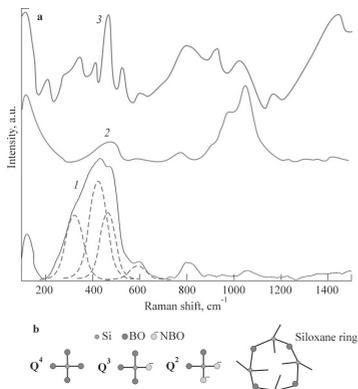


Рис. 1. а: Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла (1), натрий-содержащего силикатного стекла (2) и кристаллического  $\alpha$ -кварца (3) до электронного облучения. Пунктирные линии – разложение на Гауссианы. Спектры силикатного стекла и  $\alpha$ -кварца смещены вверх; б: некоторые структурные единицы силикатного и кварцевого стекла. BO – мостиковый кислород, NBO – немостиковый кислород. Используются обозначения ( $Q^n$ ) из [38-41].

Полосы вблизи  $\nu=420$  см<sup>-1</sup> и  $\nu = 465$  см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям связей Si–O–Si в четырех-, пяти- и шестиэлементных силикатных кольцах. Полоса на  $\nu=330$  см<sup>-1</sup> может быть отнесена к колебаниям в Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в 3D-структурах сетки стекла [41]. Для сравнения на рис. 1,а показаны спектры комбинационного рассеяния натрий-содержащего силикатного стекла системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-CaO (кривая 2) и кристаллического  $\alpha$ -кварца (кривая 3).

Из рисунка видно, что для силикатного стекла отношение интенсивности полос на  $\nu \approx 400$  см<sup>-1</sup> и  $\nu \approx 1000$  см<sup>-1</sup> существенно отличается от отношения аналогичных полос для кварцевого стекла. Это говорит о значительном увеличении концентрации дефектов

На рис. 1,а (кривая 1) показан спектр комбинационного рассеяния кварцевого стекла до электронного облучения. Видны три основных полосы: интенсивная полоса в интервале частот  $\nu = 200-700$  см<sup>-1</sup> (разложена на 4 Гауссианы); и слабые полосы с максимумами на  $\nu = 800$  см<sup>-1</sup> и  $\nu=1075$  см<sup>-1</sup>. Согласно полоса с максимумом на  $\nu=1075$  см<sup>-1</sup> соответствует моде растяжения связи кремний немостиковый кислород Si-NBO (NBO – non-bridging oxygen) в структурной единице Q<sup>3</sup> (см. рис. 1,б). Полоса с  $\nu = 800$  см<sup>-1</sup> относится к симметричной моде растяжения анионной структурной единицы (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>. Полоса с  $\nu=600$  см<sup>-1</sup> может быть сопоставлена с симметричными дышащими колебаниями в четырех- и трехэлементных силикатных кольцах, состоящих из SiO<sub>4</sub>

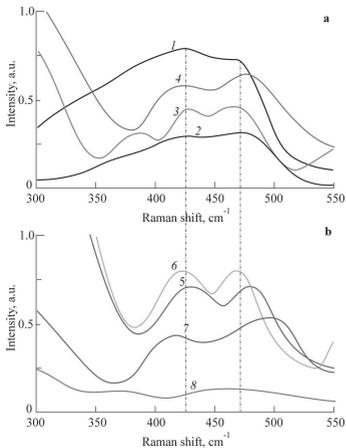


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 300-550  $\text{cm}^{-1}$ . а: Дозы облучения  $D$  в  $\text{мКл}/\text{см}^2$ : 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15; б: Дозы облучения  $D$  в  $\text{мКл}/\text{см}^2$ : 5 – 30, 6 – 40, 7 – 60, 8 – 80. Пунктирные линии – спектральное положение полос, анализируемых ниже.

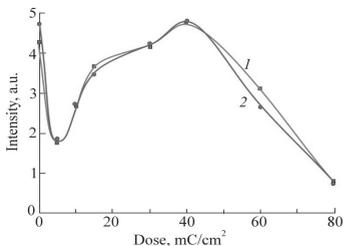


Рис. 3. Влияние дозы облучения на интенсивность полос на  $\nu = 465 \text{ cm}^{-1}$  (1) и  $420 \text{ cm}^{-1}$  (2).

увеличением дозы облучения, и они становятся более структурированными. Облучение с дозой  $D = 10 \text{ мКл}/\text{см}^2$  приводит к появлению новой полосы на  $\nu = 375 \text{ cm}^{-1}$ . Для доз, превышающих  $40 \text{ мКл}/\text{см}^2$ , интенсивность полос уменьшается при увеличении дозы облучения. Изменения интенсивности полос сопровождаются спектральным сдвигом их максимумов.

На рис. 4 показаны спектры рамановского рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 700-1300  $\text{cm}^{-1}$  до и после электронного облучения для разных доз облучения. Видно, что присутствуют, по крайней мере, 6 полос различной интенсивности и

сетки в силикатном стекле, таких как  $Q^2$  и  $Q^3$  (см. рис. 1,б). Спектр комбинационного рассеяния кристаллического  $\alpha$ -кварца состоит из двух основных полос: узкой полосы на  $\nu = 465 \text{ cm}^{-1}$  и широкой структурированной полосы в интервале частот 700-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Первая полоса соответствует модам растяжения и изгиба Si-O-Si в 6-элементном силикатном кольце. Вторая полоса может быть отнесена к колебательным модам в точечных дефектах кристаллического кварца, аналогичных Si-NBO.

После электронного облучения видимые изменения в облученных зонах образцов отсутствовали. На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 300-550  $\text{cm}^{-1}$  до и после электронного облучения для разных доз облучения.

Рис. 3 иллюстрирует влияние дозы электронного облучения на интенсивность полос на  $\nu = 465 \text{ cm}^{-1}$  и  $420 \text{ cm}^{-1}$ . Из рисунков видно, что для интервала доз 0-5  $\text{мКл}/\text{см}^2$  происходит уменьшение интенсивности полос в максимумах. Для  $D = 10-40 \text{ мКл}/\text{см}^2$  происходит увеличение интенсивности полос с

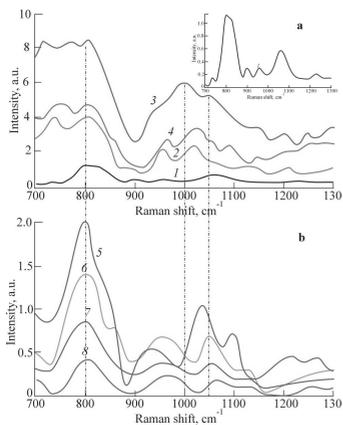


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 700-1300  $\text{cm}^{-1}$ . а: Дозы облучения  $D_{\text{вм}}$  Кл/см $^2$ : 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15. На вставке – кривая 1; б: Дозы облучения  $D_{\text{вм}}$  Кл/см $^2$ : 5 – 30, 6 – 40, 7 – 60, 8 – 80.

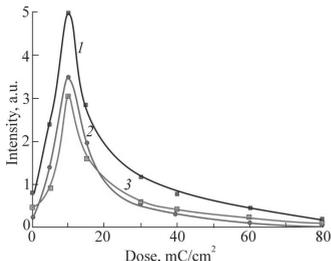


Рис. 5. Влияние дозы облучения на интенсивность полос на  $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$  (1),  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (2), и  $1075 \text{ cm}^{-1}$  (3).

варьирование дозы облучения влияет на все полосы, изменяя их интенсивность и, в ряде случаев, приводит к их спектральному сдвигу. Рассмотрим 3 полосы на  $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  и  $1075 \text{ cm}^{-1}$ . Первая полоса ( $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ ) соответствует симметричной моде растяжения в анионной структурной единице  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Вторая полоса с максимумом на  $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$  является суперпозицией двух полос: полосы, соответствующей моде растяжения связи Si-NBO в структурной единице  $\text{Q}^3$  и полосы, соответствующей колебательным модам связи Si-BO в не полностью полимеризованных структурных единицах  $\text{Q}^3$  и  $\text{Q}^2$ . Третья полоса с максимумом на  $\nu = 1075 \text{ cm}^{-1}$  связана с модой растяжения связи Si-NBO в структурной единице  $\text{Q}^3$ .

Как следует из рис. 3 и рис. 5, при увеличении дозы облучения концентрация силоксановых колец начинает расти, а концентрация дефектов уменьшается. Очевидно, что чем больше доза облучения, тем выше концентрация радиационных дефектов. Это упрощает восстановление силоксановых колец после электронного облучения, тем самым, восстанавливая сетку стекла. Когда доза облучения превышает  $40 \text{ мКл/см}^2$  наблюдается уменьшение интенсивности полос на  $420 \text{ cm}^{-1}$  и  $465 \text{ cm}^{-1}$ . Это можно объяснить разрушением структурных единиц  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  и  $\text{Q}^4$ , что делает восстановление силоксановых колец невозможным. Сильные структурные изменения в кварцевом стекле при больших дозах облучения подтверждаются также возрастанием скорости химического травления стекла в облученной зоне примерно в 2 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00559).

1. Boizot B., Agnello S., Reynard B., Boscaino R., Petite G., Raman spectroscopy study of  $\beta$ -irradiated silica glass// J. Non-Cryst. Sol. 2003. V. 325.P. 22–28.

**ОСОБЕННОСТИ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОСТРУКТУР,  
СФОРМИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ  
ПОВЕРХНОСТИ**

**FEATURES OF MAGNETO-OPTICAL RESPONSE OF NANOSTRUCTURES  
FORMED IN VARIOUS REGIMES OF ION SURFACE TREATMENT**

А.В. Проказников<sup>1</sup>, В.А. Папорков<sup>2</sup>, В.А. Чириков<sup>2</sup>

A.V. Prokaznikov<sup>1</sup>, V.A. Paporkov<sup>2</sup>, V.A. Chirikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ярославский Филиал Физико-Технологического Института им. К.А. Валиева,  
ул. Университетская, 21, 150007, Россия, e-mail: prokaznikov@mail.ru

<sup>2</sup>Ярославский Государственный Университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14,  
150003, Россия, e-mail: pva@uniyar.ac.ru

It is established that the magneto-optical response from curved magnetic nanostructures, which were formed by different ionic processing the surfaces of different types, experiences crossovers at certain length scales ( $\Lambda \geq 100$  nm). For the scales smaller than  $\Lambda \leq 100$  nm the normalized value of hysteresis loop for the transverse Kerr effect does not depend on the incidence angle of electromagnetic radiation. For the curved nanostructures at the scales larger than  $\Lambda \geq 100$  nm hysteresis loops typical for magnetic vortices were observed.

Технологическая реализация магнитной памяти, основанной на свойствах магнитных вихрей, требует точной фиксации положения вихря для осуществления процедуры записи/считывания информации. В этой связи используются структурированные системы для формирования систем памяти и логических элементов на магнитных вихрях [1]. Особый интерес к наноструктурированным системам обусловлен возможностью точной фиксации положения бита информации.

Изготовление магнитных 3D наноструктур основывалось на особом технологическом процессе распыления одновременно двух мишеней кобальта (Co) и титана (Ti) на кремниевой подложке в аргоновой ( $Ar^+$ ) плазме. Этот процесс приводит к замещению кобальта наноструктурированным титаном. После стадии совместного распыления (co-sputtering) образец представлял собой случайно расположенные кремниевые нанокolonны, покрытые слоем титана на вершинах. Типичный размер отдельного элемента структуры составлял  $\sim 50$ -100 нм (см. Рис. 1а). Затем наносился

слой кобальта магнетронным распылением. Результат этих технологических процессов приведен на Рис. 1а (условно это образец назван – «образец 1»). Типичный поперечный размер магнитной части 3D эллипсоидальной структуры (см. Рис. 1а) составлял ~ 100 нм, что, в частности, соответствует по порядку величины размерам магнитного вихря в подобной системе.

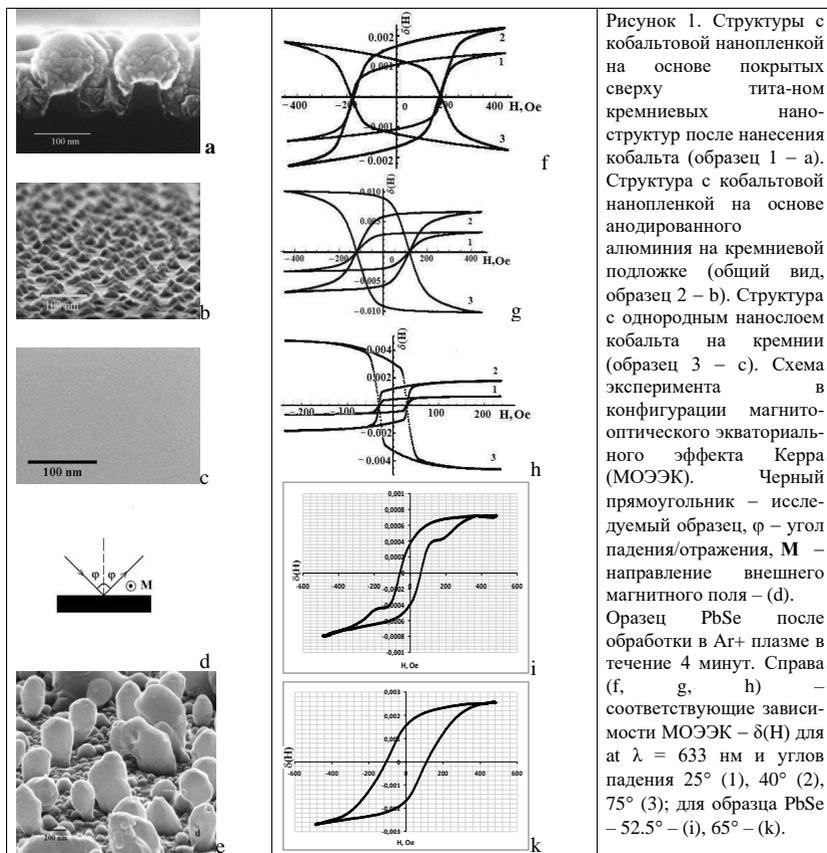


Рисунок 1. Структуры с кобальтовой нанопленкой на основе покрытых сверху титаном кремниевых наноструктур после нанесения кобальта (образец 1 – а). Структура с кобальтовой нанопленкой на основе анодированного алюминия на кремниевой подложке (общий вид, образец 2 – б). Структура с однородным нанослоем кобальта на кремнии (образец 3 – с). Схема эксперимента в конфигурации магнито-оптического экваториального эффекта Керра (МОЭЭК). Черный прямоугольник – исследуемый образец,  $\varphi$  – угол падения/отражения,  $M$  – направление внешнего магнитного поля – (d). Образец PbSe после обработки в Ag+ плазме в течение 4 минут. Справа (f, g, h) – соответствующие зависимости МОЭЭК –  $\delta(H)$  для  $\lambda = 633$  нм и углов падения  $25^\circ$  (1),  $40^\circ$  (2),  $75^\circ$  (3); для образца PbSe –  $52.5^\circ$  – (i),  $65^\circ$  – (k).

Иной тип структур был сформирован посредством магнетронного распыления стабилизирующего слоя тантала на Si подложку. Затем наносился слой алюминия (Al) толщиной 1 мкм аналогичным образом. Далее следовал этап анодирования в растворе щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ) с образованием слоя пористого алюминия ( $Al_2O_3$ ).

Следующим этапом являлось травление пористого алюминия в смеси  $H_2PO_4$  и  $CrO_3$ , что приводило к формированию «нанохолмов» на основе  $Al_2O_3$ . Отметим, что процесс анодирования протекает также через посредство взаимодействия ионов, содержащихся в растворе, с поверхностью твердого тела. На заключительном этапе наносился слой  $Co$  толщиной 8 нм посредством магнетронного распыления. Окончательный результат представлен на Рис. 1б. «Нанохолмики» формировались слегка упорядоченными, форма которых близка к пирамидальной (этот образец условно назван – «образец 2»). Для более детального анализа результатов измерений был изготовлен тестовый образец с однородной пленкой  $Co$  толщиной 6 нм на кремниевой подложке посредством магнетронного распыления (этот образец условно назван – «образец 3»). Фотография этого образца приведена на Рис. 1с.

Наибольшего разнообразия наноструктур с искривленной поверхностью удалось достичь на подложках на основе селенида свинца ( $PbSe$ ), обработанных в аргоновой ( $Ar^+$ ) плазме. Пленки  $PbSe$  толщиной 3 мкм были выращены посредством молекулярно-лучевой эпитаксии на кристаллической кремниевой подложке  $Si(111)$  с буферным слоем  $CaF_2$  толщиной 2-4 нм. Пленки  $PbSe$  были монокристаллическими и имели ориентацию  $[111]$  вдоль оси роста. Эпитаксиальные структуры  $PbSe/CaF_2/Si(111)$  были обработаны в плазменном реакторе высокочастотного разряда (13.56 МГц) при низком давлении. Обработка производилась при низкой энергии ионов  $Ar^+$  (20-30 эВ), близко к порогу распыления. Время обработки изменялось в пределах 60-240 секунд. На Рис. 1е представлена структура, полученная после обработки в течение 4 минут в плазме  $Ar^+$ . С ростом времени обработки в плазме относительная доля  $Pb$  увеличивалась, как свидетельствовал анализ состава поверхности. После формирования наноструктур наносился слой кобальта толщиной 10 нм магнетронным распылением для последующих магнитооптических (МО) исследований. Слой в 10 нм наносился на структуры после каждой серии МО исследований (в общей сложности четыре раза). Это позволило осуществить исследования МО свойств наноструктурированной поверхности в зависимости от толщины магнитной пленки. Время плазменной обработки влияло на размер и форму сформированных наноструктур. С увеличением времени обработки в  $Ar^+$  плазме формировались наноструктуры больших размеров и меньшей плотности расположения по поверхности, так что характерный масштаб  $\Lambda \geq 100$  нм. Изменение толщины пленки  $Co$  на поверхности образцов  $PbSe$  показало, что на структурах с большей плотностью распределения наноструктурных элементов ( $\Lambda \leq 100$  нм) не регистрировались МО петли гистерезиса (МОПГ), характерные для магнитных

вихрей. Изменение толщины пленки Co на структурах PbSe продемонстрировало, что характерные для магнитных вихрей МОПГ появлялись при малых толщинах пленок Co  $\sim 10$  нм. Эти закономерности проявлялись для наноструктур с  $\Lambda \geq 100$  нм и исчезали при толщинах пленки Co больших 20 нм.

В настоящей работе продемонстрировано, что при определенной кривизне поверхности, сформированной ионной обработкой кристаллов PbSe, и при толщине слоя Co  $\sim 10$  нм во внешнем магнитном поле возникают магнитные вихри, которые проявляются в особой форме МОПГ (см. рис. 1i). Эта особая форма МОПГ трансформируется в обычную (см. Рис. 1k) для толщин слоев Co больших 20 нм. В конфигурации МОЭЭК внешнее поле магнитное поле направлено перпендикулярно боковой поверхности отдельных наноструктур, так что магнитные вихри формируются на боковой поверхности наноструктур. Этот факт отражается в наличии характерного плато на МОПГ при относительно больших углах падения излучения.

Магнитооптический отклик (МО) наноструктурированной искривленной поверхности резко меняет характер поведения при определенных масштабах отдельных элементов системы ( $\Lambda \geq 100$  нм), сформированной ионной обработкой поверхности на основе различных материалов. Для размеров наноструктур меньших, чем характерный масштаб ( $\Lambda \leq 100$  нм), то есть порядка и меньше ширины доменной стенки, нормированная петля гистерезиса для магнитооптического экваториального эффекта Керра (МОЭЭК) не зависит от угла падения света. Для структур с искривленной поверхностью с размерами порядка и более характерной длины ( $\Lambda \geq 100$  нм) наблюдаются петли гистерезиса, характерные для наличия магнитных вихрей. Для пленок кобальта толщиной порядка нескольких нанометров для различных наноструктурированных подложек характерная длина имеет величину  $\Lambda \sim 100$  нм, сравнимую с шириной доменной стенки. Компьютерное моделирование продемонстрировало хорошее совпадение с результатами эксперимента. Кроме того, материалы на основе халькогенидов свинца (PbSe) продемонстрировали свою перспективность в плане применения для создания систем опто- и наноэлектроники [2], а также достаточную пластичность для формирования на их основе различных наноструктур разнообразной геометрии посредством ионной обработки поверхности.

[1] X. Zhang, M. Ezawa, Y. Zhou. Sci.Rep. 5 (2015) 9400.

[2] G. K. Ahluwalia. Applications of chalcogenides: S, Se and Te. Springer International Publishing, Switzerland. 2017.

**ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРЫ ПЛЕНОК Ti ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ  
ОБРАБОТКЕ**  
**CHANGES OF THE TEXTURE OF Ti FILMS CAUSED BY ION-PLASMA  
TREATMENT**

Р.В. Селюков<sup>1</sup>, М.О. Изюмов<sup>1</sup>, В.В. Наумов<sup>1</sup>, Л.А. Мазалецкий<sup>2</sup>  
R.V. Selyukov<sup>1</sup>, M.O. Izyumov<sup>1</sup>, V.V. Naumov<sup>1</sup>, L.A. Mazaletskiy<sup>2</sup>

1. ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, 150007, Университетская, 21, Ярославль, Россия,  
e-mail: rvselyukov@mail.ru;
2. Ярославский Государственный университет им. П.Г. Демидова, 150003, Советская,  
14, Ярославль, Россия

Ar ion-plasma treatment facilitates the formation of (100) texture in 10-40 nm Ti films having initially (100) + (001) texture. Texture changes are caused by compressive stress originated due to ion bombardment. The less the film thickness and the higher the Ar ion energy the less treatment time required for (100) texture formation. For 10-20 nm Ti films the 14-28% decrease of resistivity is observed after 30 V treatment.

Тонкие текстурированные пленки Ti используются в качестве адгезионного подслоя при осаждении на различные подложки пленок Al, AlN, TiN, Pt, ферромагнитных пленок. Как правило, используется пленка  $\alpha$ -Ti с аксиальной текстурой (001). Во всех вышеперечисленных случаях усиление текстуры подслоя Ti приводит к усилению текстуры, а следовательно, эксплуатационных свойств пленок и многослойных систем, осаждаемых на него. С целью управления текстурой пленок Ti, как правило, варьируются параметры процессов осаждения, в частности, применяется ионная бомбардировка растущей пленки. При этом слабо изучено влияние на текстуру пленок Ti и других металлов ионной бомбардировки, проводимой после осаждения. Между тем, такая процедура успешно применяется, например, для подготовки адгезионных слоев Ti [1], изменения напряжений в пленках металлов [2]. В данной работе исследовано влияние такой низкоэнергетической бомбардировки ионами Ag на текстуру тонких пленок Ti.

Пленки Ti толщиной 10-40 nm осаждались на окисленную пластину Si(100) методом магнетронного распыления при комнатной температуре, давлении Ag, равном 2  $\mu$ bar, с плавающим потенциалом на подложке. После осаждения пленки подвергались серии ионно-плазменных обработок (ИПО), которые проводились в реакторе ВЧ индукционного разряда в аргоновой плазме [3]. Во время ИПО давление Ag в реакторе было 0.08 Pa, ВЧ мощность, подаваемая на индуктор, была равна 800 W, расход Ag составлял 10 sccm. Плотность ионного тока была равна 7.4 mA/cm<sup>2</sup>. Пленки

подвергались серии из четырех ИПО длительностью по 30 min каждая. Использовались разные значения ВЧ смещения на подложке, приводившего к появлению на ней постоянного потенциала 20, 25 и 30 V. Диапазон используемых напряжений был ограничен сверху значением 30 V из-за существенного распыления пленок. Во время ИПО температура образцов не превышала 40°C. До и после ИПО текстура и микроструктура пленок исследовались с помощью рентгеновской дифрактометрии, удельное сопротивление  $\rho$  измерялось четырехзондовым методом. Химический состав пленок исследовался методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с помощью приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к СЭМ Supra-40 (Carl Zeiss) и электронной Оже спектроскопии (AES) на спектрометре PHI-660 (Perkin-Elmer). Толщины пленок до и после ИПО измерялись с помощью EDS спектров [4].

До и после серии ИПО 30 V с помощью AES был проанализирован химический состав приповерхностной (1-2 nm) области Ti пленок. Ag не был найден на поверхности Ti ни до, ни после ИПО. EDS спектры исходных и обработанных пленок также не содержат линий Ag. Было найдено, что в результате серии ИПО 30 V было суммарно удалено 4-5 nm Ti, серия ИПО 25 V привела к утонению пленки Ti на 1-2 nm, после серии ИПО 20 V утонения Ti не происходило.

На дифрактограммах исходных и подвергнутых ИПО образцов присутствуют пики при  $2\theta \sim 35$  и  $38^\circ$ , относящиеся к Ti (рис. 1a). Пик на  $2\theta \sim 35^\circ$  является максимумом (100) фазы  $\alpha$ -Ti, имеющей гексагональную плотноупакованную решетку. Пик на  $2\theta \sim 38^\circ$  является максимумом (002)  $\alpha$ -Ti. Таким образом, во всех исходных пленках присутствует сложная текстура (100)+(001), причем доля зерен, составляющих текстуру (100), увеличивается с толщиной пленки. ИПО 30 V приводят к ослаблению или исчезновению пика (002), при этом усиливается пик (100) (рис. 1a). Для 10 nm пленки уже после первой ИПО 30 V, а также для 20 nm пленки, подвергнутой серии из четырех ИПО 30 V, пик (100) находится при  $2\theta \sim 34^\circ$ . Межплоскостное расстояние  $d_{100}$ , измеренное в направлении нормали к подложке, для данных образцов больше такового для исходных образцов на 3%.

На рис. 1b показана зависимость относительной интенсивности пика Ti (100)  $I_{100}/(I_{100}+I_{002})$  от времени ИПО  $t$  для обработок при 30 V. Видно, что уже после первой ИПО в 10 nm пленке исчезают (001) ориентированные зерна и формируется (100) текстура. Для 20 nm пленки такой же эффект достигается в результате трех последовательных 30 min ИПО, после такой же серии в 30 nm пленке текстура (100) становится доминирующей. При этом серия ИПО общей продолжительностью 120 min

увеличивает параметр  $I_{100}/(I_{100}+I_{002})$  для 40 нм пленки незначительно. ИПО 20 и 25 V слабо меняют долю (100) ориентированных зерен для 20-40 нм пленок, но для 10 нм пленки увеличение этой доли происходит, причем, тем большее, чем больше смещение на подложке.

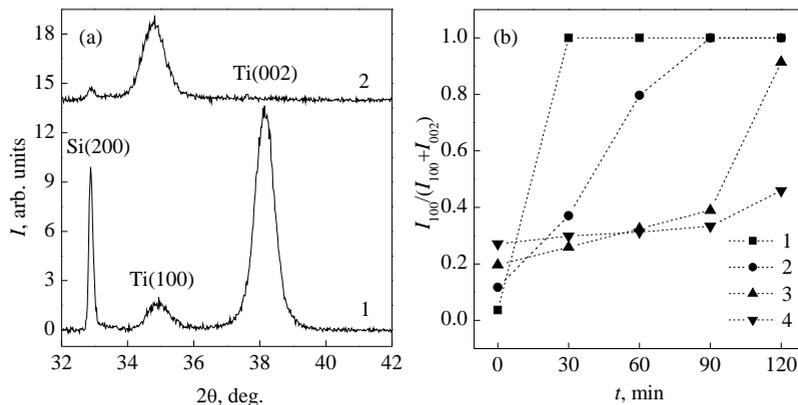


Рис. 1. (а) Дифрактограммы образца с 20 нм пленкой Ti, исходной (1) и после серии из трех ИПО 30 V/30 min (2). (б) Зависимость параметра  $I_{100}/(I_{100}+I_{002})$  от времени ИПО  $t$  для смещения 30 V. 1 - 10 нм пленка Ti, 2 - 20 нм, 3 - 30 нм, 4 - 40 нм.

Усиление текстуры (100) в пленках Ti в результате ИПО может быть качественно объяснено в рамках модели, согласно которой сжимающие напряжения при осаждении пленок возникают в результате миграции адатомов с поверхности в межзеренные границы [5]. В [2] было показано, что ИПО, проведенная в условиях, аналогичных использованным в данной работе, приводит к увеличению сжимающих напряжений в пленках Sr. Это было объяснено подобной миграцией, обусловленной увеличением подвижности адатомов в результате ионной бомбардировки. Известно, что пленка Ti с текстурой (001), обладает минимальной поверхностной энергией, для пленки Ti с текстурой (100) минимальна энергия упругой деформации. Таким образом, усиление текстуры (100) может быть объяснено усилением сжимающих напряжений в результате ионной бомбардировки. Имплантация Ag не может рассматриваться в качестве причины возникновения сжимающих напряжений, так как Ag в пленках не найден. Было найдено, что межплоскостные расстояния  $d_{002}$  в направлении, нормальном к подложке, для 10 и 20 нм пленок в результате ИПО 30 V увеличиваются, а в 30 и 40 нм пленках меняются слабо. Это увеличение свидетельствует об увеличении сжимающих

напряжений в плоскости пленки. В результате 20 и 25 V ИПО  $d_{002}$  увеличивается только для 10 nm пленки, для 20-40 nm пленок  $d_{002}$  меняется незначительно. Данные результаты, в целом, коррелируют с увеличением доли (100) ориентированных зерен и подтверждают приведенное выше объяснение. Упомянутое выше значительное (3%) увеличение  $d_{100}$  для 10 и 20 nm пленок после серии 30 V ИПО может быть объяснено суммарным влиянием уменьшения размеров зерен в результате утонения пленки и увеличения сжимающих напряжений. Изменение межплоскостных расстояний при уменьшении размера зерна в нанокристаллических материалах хорошо известно из литературы. Ускорение изменений текстуры с увеличением смещения может быть объяснено следующим образом. Увеличение средней энергии ионов Ag способствует увеличению подвижности адатомов, что в свою очередь, увеличивает их диффузионную длину в случае поверхностной и зернограничной диффузии. Поэтому при повышении смещения на подложке формирование необходимых для изменения текстуры напряжений происходит быстрее. Для одного и того же значения диффузионной длины адатомов перестройка более тонкой пленки происходит быстрее, в том числе, и из-за меньшего среднего размера зерна. Поток адатомов в межзеренные границы будет увеличиваться при увеличении суммарной площади этих границ, обусловленном уменьшением размеров зерен.

Было найдено, что при 30 V ИПО на зависимости  $\rho$  от  $t$  для 10 и 20 nm пленок есть участки убывания, которые сопровождаются существенным увеличением  $d_{100}$ . Уменьшение  $\rho$  для 10 nm пленки после первых двух ИПО составляет 14%, уменьшение  $\rho$  для 20 nm пленки после четырех ИПО составляет 28%. Так как уменьшение  $\rho$  в случаях 10 и 20 nm пленки коррелирует с сильным увеличением  $d_{100}$ , то можно предположить, что оно обусловлено изменением ее электронной структуры из-за изменения межатомных расстояний.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме №0066-2019-0002. EDS и AES исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Диагностика микро- и наноструктур" при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

1. K.Kamoshida and Y.Ito. J. Vac. Sci. Technol. B. 15 (1998) 961.
2. А.С.Бабушкин, И.В.Уваров, И.И.Амиров. ЖТФ. 88 (2018) 1845.
3. И.И.Амиров, М.О.Изюмов, В.В.Наумов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. (2016) 82.
4. W.E.Sweeney Jr., R.E.Seebold, and L.S.Birks. J. Appl. Phys. 31 (1960) 1061.
5. E.Chason, J.W.Shin, S.J.Hearne and L.B.Freund. J. Appl. Phys. 111 (2012) 083520.

## ДИФФУЗИЯ МЫШЬЯКА В ОКСИДЕ GaAs, ОБЛУЧЁННОМ ИОНАМИ Ar<sup>+</sup>

ARSENIC DIFFUSION IN THE GaAs OXIDE IRRADIATED BY Ar<sup>+</sup> IONS

А.П. Солоницына, Е.А. Макаревская, Д.А. Новиков, В.М. Микушкин

A.P. Solonitsyna, E.A. Makarevskaya, D.A. Novikov, V.M. Mikoushkin

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия*

**Abstract.** The vacancy, interstitial and Frank-Turnbull mechanisms were considered to explain experimentally observed fast room-temperature diffusion of the elemental arsenic (As<sup>0</sup>) generated in the layer of GaAs- natural oxide under low-energy Ar<sup>+</sup> ions. Domination of the interstitial/Frank-Turnbull mechanism of room temperature As<sup>0</sup> diffusion was revealed in the fluence range  $Q < 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. The As<sup>0</sup> room temperature diffusivity was estimated to be high enough to provide a significant diffusion length sufficient to escape the oxide layer for several decades of minutes.

Оксид галлия (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – один из наиболее интенсивно исследуемых в последнее десятилетие широкозонных полупроводников [1]. Вместе с тем, весьма широкая запрещенная зона (4.85 эВ) позволяет этому оксиду играть роль диэлектрика при низких (комнатных) температурах. Значение оксида галлия определяется также тем, что он входит в состав собственного оксида, выращиваемого или возникающего естественным образом на поверхности GaAs - одного из наиболее важных полупроводников быстродействующей электроники. Поэтому исследование таких физических процессов, как диффузия атомов в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и естественном оксиде GaAs остаётся актуальной задачей. Так, в работе [2] было обнаружено полуторократное обогащение галлием естественного оксида, возникающего на поверхности GaAs, очищенной ионами Ar<sup>+</sup>. Наблюдаемый процесс был частично объяснен диффузией атомов мышьяка при комнатной температуре, развивающейся по радиационным вакансиям в GaAs [3]. В работе [4] было показано, что облучение естественного оксида GaAs малой дозой ( $Q \sim 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) ионов Ar<sup>+</sup> (2500 эВ) практически полностью (на 90%) преобразует его в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Измерение спектров начиналось в течение 10 минут после облучения и продолжалось не более часа. Предложенная в работе [4] качественная модель процесса модификации оксида включала разрыв химических связей ионами Ar<sup>+</sup> и диффузию атомов As из оксидного слоя по радиационным вакансиям при комнатной температуре. В настоящей работе выполнен более детальный количественный анализ эксперимен-

тальных результатов работы [4] в части диффузии атомов мышьяка в оксиде и выявлена определяющая роль междоузельной диффузии As при комнатной температуре.

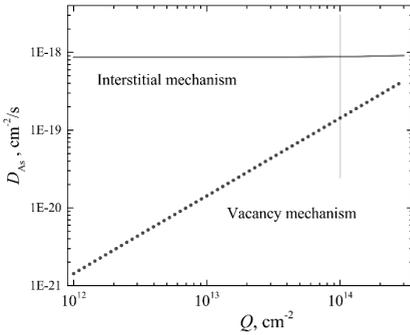
Начнём анализ диффузии мышьяка в оксиде Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с вакансионного механизма, являющегося основным в полупроводниках при низких температурах [5-9]. Коэффициент диффузии  $D$  с учетом радиационных вакансий в этом случае имеет вид [e.g., 5]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_m}{kT}} (C_{eq} + C_{rad}) \quad (1)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, характеризующий материал и вычисляемый из первых принципов [5],  $C_{eq} \sim \exp(-E_f/kT)$  – равновесная концентрация вакансий,  $C_{rad}$  – концентрация радиационных вакансий,  $E_m$  – энергия активации миграции атома,  $E_f$  – энергия формирования вакансии,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Особенностью вакансионного механизма в оксиде, по нашему мнению, является невозможность миграции As по вакансиям As и Ga, которые для атомов мышьяка, очевидно, являются ловушками: попадая в эти вакансии, мышьяк химически связывается с кислородом и прекращает миграцию. Вакансионная миграция As в оксиде, как мы предполагаем, возможна только по кислородным вакансиям, составляющим 60% всех вакансий, концентрация которых оценивалась с помощью программы TRIM [6]. При интересующей нас дозе облучения  $Q = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [4] общая концентрация вакансий по TRIM оценкам составляет  $C_{rad} \sim 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Согласно данным работы [6] эту оценку следует поделить на два, поскольку около половины образующихся вакансий рекомбинирует в процессе развития каскада. Получим значение  $C_{rad} \sim 1.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , на порядки превышающее равновесную концентрацию вакансий  $C_{eq}$ , которой, таким образом, можно пренебречь. Значений энергии активации миграции ( $E_m$ ) As по кислородным вакансиям в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в литературе нет. Поэтому для оценки сверху воспользуемся усреднённым значением энергии миграции  $E_m \sim 0.9 \text{ эВ}$  по более глубоким вакансиям в GaAs [7-9]. Используя это значение, были получены дозовые зависимости коэффициента диффузии и диффузионной длины As за 10 и 60 минут, представленные на Рис. 1 и 2 (точечные кривые). Расчеты показали, что мышьяк покидает оксидный слой (2 - 2.5 нм) не за десятки минут, а за несколько часов, что противоречит результатам эксперимента [4].

Поскольку радиационно-вакансионным механизмом не удаётся объяснить удаление мышьяка из слоя естественного оксида, рассмотрим альтернативный механизм диффузии As в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – междоузельный.



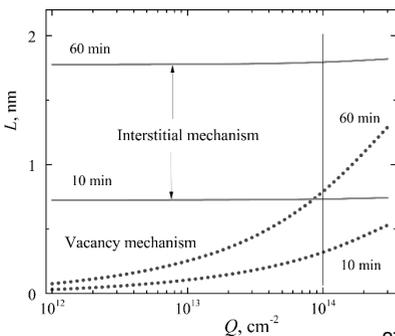
**Рис. 1.** Зависимость коэффициента диффузии As в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от дозы ионного облучения по вакансионному (точечная кривая) и междуузельному механизмам (сплошная кривая).

В общем случае этот механизм является энергетически более выгодным из-за относительно малой энергии миграции. Но в GaAs междуузельная самодиффузия не может играть существенной роли при невысоких температурах из-за плотноупакованной

кристаллической структуры GaAs в условиях, когда размеры атомов сравнимы с межатомными расстояниями [7]. Однако в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существуют направления, в которых возможна междуузельная диффузия не только кислорода, но и мышьяка [7]. В условиях высокой концентрации радиационных вакансий более вероятным представляется не чистый междуузельный механизм диффузии, а механизм Франка-Турнбулла [12], являющийся комбинацией междуузельного и вакансионного механизмов согласно формуле:

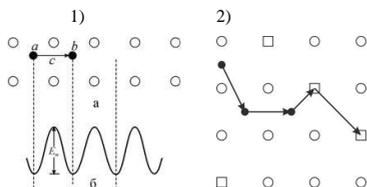
$$D = D_0 e^{-\frac{E_{m1}}{kT}} + D_0 e^{-\frac{E_m}{kT}} \cdot C_{rad} \quad (3)$$

На Рис. 3 приведены схемы, иллюстрирующие положение диффундирующего атома и междуузельного потенциального барьера (1), а также диффузии атома по механизму Франка-Турнбулла (2). Коэффициента диффузии As в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> найти в литературе не удалось. Поэтому было использовано значение энергии  $E_{m1} \sim 0.83$  эВ [10] для междуузельной диффузии кислорода в аморфном Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в предположении, что междуузельные потенци-



альные барьеры для кислорода и мышьяка примерно одинаковы. Согласно формуле (3), оценка коэффициента диффузии As в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре, энергии активации миграции атома  $E_{m1} \sim 0.83$  эВ [10] и концентрации радиационных вакансий

**Рис. 2.** Зависимость диффузионной длины As в Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от дозы ионного облучения по вакансионному (точечная кривая) и междуузельному механизмам (сплошная кривая) за 10 мин и 1 час.



**Рис. 3.** (1) Схематическое изображение междоузельного потенциального барьера кристалла, преодолеваемого атомом при миграции из положения *a* в положение *b*. Высота барьера  $E_m$  соответствует энергии активации миграции атомов. (2) Схематическое изображение диффузии атома примеси согласно механизму Франка Турнбулла.

$C_{rad} \sim 1.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  составляет  $D_{As} \sim 8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$ , а диффузионная длина за 60 минут равна  $L = (1.8 + 0.8) = 2.6 \text{ нм}$ . Близкие параметры характеризуют и диффузию мышьяка в оксиде  $\text{As}_2\text{O}_3$ , составляющем значительную часть исходного естественного оксида. Коэффициент диффузии и диффузионная длина за 10 и 60 минут показаны на Рис. 1 и 2 (сплошные кривые). Поскольку полученная диффузионная длина сопоставима с известной толщиной слоя оксидной пленки (2 - 2.5 нм), рассмотренная диффузионная модель объясняет быстрое исчезновение мышьяка из облучённого оксидного слоя.

Таким образом, анализ диффузионных процессов в естественном оксиде GaAs, облучённом ионами  $\text{Ar}^+$ , показал, что удаление элементарного мышьяка из слоя естественного оксида происходит преимущественно по механизму междоузельной диффузии, энергетическая выгодность которой по сравнению с вакансионным механизмом особенно заметна при комнатной температуре и относительно небольших дозах облучения ( $Q < 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Высокая эффективность междоузельной диффузии может влиять и на динамику окисления поверхности GaAs, поскольку этот процесс, как известно, сопровождается образованием элементарного мышьяка.

Работа поддержана Российским научным фондом (№17-19-01200-П)

- [1] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, and M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.* **5** (2018) 011301.
- [2] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, E.A. Makarevskaya, A.P. Solonitsyna, and D.E. Marchenko, *Semiconductors* **52** (2018) 2057.
- [3] V.M. Mikoushkin, A.P. Solonitsyna, E.A. Makarevskaya, D.A. Novikov, *Semiconductors* **53** (2019) 1918.
- [4] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, E.A. Makarevskaya, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, *Surf. Coat. Technol.* **344** (2018) 149.
- [5] H. Mehrer, "Diffusion in solids", Springer Science & Business Media, 2007, 654 pp.
- [6] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, *Nucl. Instr. Meth. B* **35**, 215 (1988).
- [7] D. Shaw, "Atomic diffusion in semiconductors, Plenum Press, London and New York, 1973.
- [8] J.F. Wager, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 3022.
- [9] A. Rim and R. Beserman, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 897.
- [10] A. Heiden, M. Bornhofft, J. Mayer and M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**(8) (2019) 4268.

## **IMPACT OF ECR HYDROGEN PLASMA TREATMENT ON THE PROPERTIES OF SILICON OXIDE AND SILICON NITRIDE DIELECTRIC FILMS**

O.A. Soltanovich, S.V. Koveshnikov, A.V. Kovalchuk, S.Yu. Shapoval

*Institute of Microelectronics Technology RAS, Chernogolovka, Russia,  
e-mail: solt@iptm.ru*

Silicon oxide and silicon nitride are the main dielectric materials of microelectronics used as sub-gate dielectrics on CMOS microcircuits, charge storage layers in memory elements or layers passivating the surface of wafers at the finishing stage of microcircuit manufacture. Their electrical properties are of great importance for the reliable functional operation of microelectronics devices. However, technological processing during device manufacture may essentially influence the properties of dielectric layers, induce undesirable charge in the structure that could lead to changing operational characteristics of the devices and degradation. Hydrogenation is widely used technique for defect passivation in semiconductor and dielectric layers and at their interfaces. However, hydrogen incorporation into the structure and interaction with the existing defects can lead not only to defect passivation but also to arising new defect levels (see, e.g. [1]).

In the present work, the influence of hydrogenation on the properties and induced charge in silicon oxide and silicon nitride dielectric layers is studied. For the effective introduction of hydrogen, an electron-cyclotron resonance (ECR) plasma [2] was used. It is characterized by low operating pressures from  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  torr, a high degree of plasma gas ionization and the possibility of supplying DC bias voltage to the sample.

Dielectric layers of silicon oxide and silicon nitride with a thickness of 50 nm and 80 nm, respectively, were formed on n-type Si epitaxial layers with carrier concentration  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Then, the samples were processed in ECR hydrogen plasma in several treatment regimes differing by the DC bias applied to the sample and the duration of exposure. Metal-insulator-semiconductor (MIS) structures were formed by thermal evaporation of aluminum dots with a diameter of 0.5 mm. An effect of ECR plasma treatment on the charge induced in dielectrics and interface quality was studied by high-frequency capacitance-voltage (C-V) technique using the EG&G PAR-410 capacitance meter with a test frequency of 1 MHz.

It was found that the initial structures on silicon oxide were of a high enough quality and demonstrated C-V characteristics practically the same as that for the ideal MOS structure, while initial silicon nitride contained a significant build-up positive charge of the order of  $(1.5 \div 2.0) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . However, oxide-based structures were found to be less resistant to

technological treatments. For example, in some regimes of ECR hydrogen plasma treatment, a positive charge of up to  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  was introduced into the oxide and a significant deterioration in the quality of the dielectric-semiconductor interface was observed. At the same time, there was found the treatment conditions (DC bias and exposure duration) led to introduction of a negative charge into the oxide (Fig. 1). This result has an important practical application for MOS device manufacture, in particular, by improving the radiation hardness of devices fabricated on SOI structures.

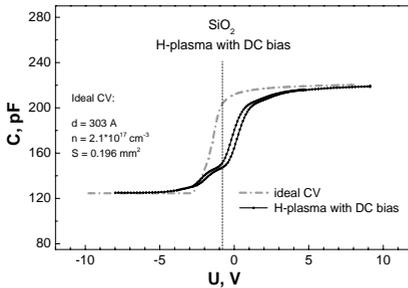


Figure 1. C-V characteristic of  $\text{SiO}_2$ -based MOS structures after hydrogen plasma treatment with flat-band-voltage shift corresponding to negative fixed charge in dielectric  $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

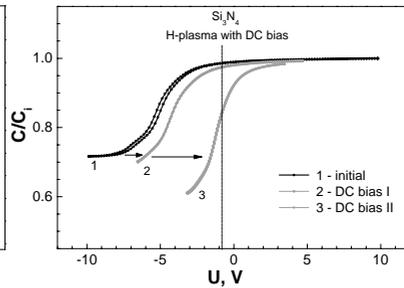


Figure 2. Normalized C-V characteristics of silicon-nitride-based structures before and after hydrogen plasma treatments with various DC bias applied to the sample.

As for the structures with silicon nitride, it was shown that ECR hydrogen plasma treatment had no significant influence on the quality of the interface and did not increase the fixed charge in the dielectric. Moreover, the ECR plasma treatment under certain DC bias conditions allows to reduce the charge in silicon nitride to almost zero (Fig.2).

In summary, a comparative analysis of influence of ECR hydrogen plasma treatment on silicon oxide and silicon nitride dielectric layers was carried out. It was shown that silicon oxide demonstrates higher parameters in the initial state, while silicon nitride is more resistant to processing and irradiations. Choosing the appropriate treatment conditions, one can get a possibility to introduce negative charge in silicon oxide and to eliminate the initial fixed charge in silicon-nitride-based structures.

1. P.E. Bloechl and J.H. Stathis, Phys. Rev. Lett. 83, 372 (1999).
2. S.Y. Shapoval, V.T. Petrashov, O.A. Popov, M.D. Yoder Jr., P.D. Maciel and C.K.C. Lok, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 3071 (1991).

## **HIGH STABLE SILVER NANOPARTICLES FOR SENSING APPLICATIONS FROM DUAL MAGNETRON ION-STIMULATED DEPOSITION**

O.A. Streletskiy<sup>1</sup>, I.A. Zavidovskiy<sup>1</sup>, S.M. Novikov<sup>2</sup>, N.V. Doroshina<sup>2</sup>, V.V. Sychev<sup>3</sup>,  
D.E. Tatarkin<sup>2</sup>, M.S. Mironov<sup>2</sup>, A.V. Arsenin<sup>2</sup>, V.S. Volkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Leninskie Gory 1, 119991  
Moscow, Russia, e-mail: streletskiy.oleg@gmail.com;*

<sup>2</sup>*Center for Photonics and 2D Materials, Moscow Institute of Physics and Technology, 141700  
Dolgoprudny, Russia;*

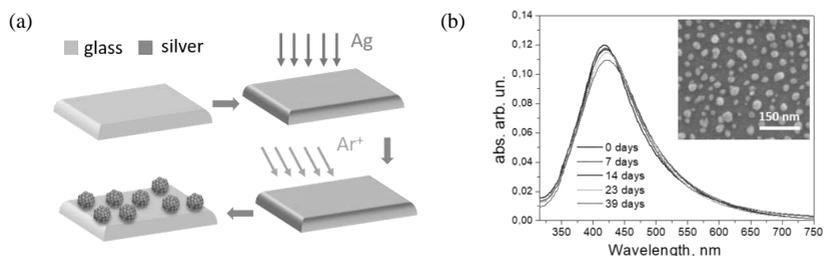
<sup>3</sup>*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53 Leninskiy Prospekt, 119991,  
Moscow, Russia.*

Controlled and reliable field enhancement (FE) effects associated with the excitation of plasmons in resonant metal nanostructures [1,2] is an essential aspect for the development of new sensors, especially for applications in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) [3,4]. Noble metals nanoparticles (NPs) providing localized surface plasmon resonance (LSPR) are of increasing interest for application in optics, electronics, catalysis, and sensing, for the development of ultra-bright and stable single-photon sources. The practically important issue is the stability of plasmonic properties, which often limits the use of some metals due to their chemical reactivity.

Silver is one of the metals exhibiting excellent plasmonic properties that can be used in the above-mentioned applications [5-6]. There are many strategies for the fabrication of plasmonic structures using silver. Different approaches such as particle formation by evaporation or sputtering, high-fluency ion implantation, chemical and photoreduction, production from colloids, etc. were suggested. Many of them allow the formation of nanomaterials with attractive efficiency. However, rapid oxidation or sulfidization of silver in the ambient atmosphere dramatically decreases all bonuses of this metal and cause complications in terms of practical applications [7, 8]. Recently, it has been shown that silver NPs formed by a cluster beam depositional technic exhibiting great stability of plasmonic properties and strong resistance to oxidization due to the monocrystalline nature [9,10]. In this work, we have demonstrated the possibility to fabricate of the monocrystalline silver NPs with stable plasmonic properties using dual magnetron ion-stimulates deposition technique [11]. This method allows to control size and

surface coverage of NPs, and we anticipate that the obtained results are very promising for their further sensing applications.

**Fabrication process.** The coating process is carried out in a high-vacuum chamber with preliminary pumping up to  $10^{-5}$  Torr, followed by the synthesis in an argon atmosphere at a residual pressure of about  $10^{-4}$  Torr. The cover glass is used as a substrate. Before applying the coating, the surface of the substrates is preliminarily etched by the ion beam 1 keV energy for 5 min. A thin coating is deposited by radio-frequency magnetron with a silver target with a purity of 99.999% are used. The discharge power is approximately 30 W. The obtained coating consists of the film with a thickness of  $\sim 20$  nm. The quoted “thickness” of the silver films is the average nominal coverage values measure by the quartz oscillator. After the deposition, the argon-ion irradiation of 150 eV energy and 20 mA current is applied to the deposited films for the time-varying 300 seconds to form the size of the NPs. The ion beam is produced by Hall-effect ion source with cold hollow cathode Klan 53-M (Platar Corp.). The introduction of ion irradiation leads to the formation of nanoparticles, in which an average size is near 45 nm. Figure 1(a) shows a schematic process of the fabrication of the samples.

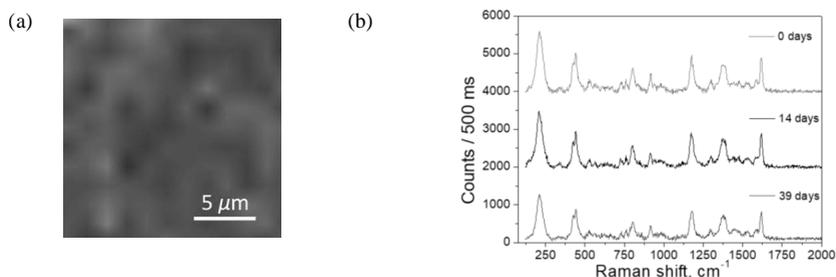


**FIGURE 1.** (a) The schematic illustration of Ag NPs fabrication, (b) Evolution of the relative absorption of a sample with Ag NPs as a function of time. Insert SEM image of deposited Ag NPs on the glass substrate

After the formation of NPs, the samples are characterized by UV-Vis-NIR spectrophotometer Agilent Technologies Cary 5000 (175-3300 nm). Optical spectra of the samples with ensembles of silver NPs presented in Figure 2(b) show the localized surface plasmon resonance (LSPR) band with a maximum at near 418 nm. The intensity and spectral position of the plasmon band is monitored for 39 days. After 7 days, the resonance band becomes slightly red-shifted and its

intensity is insignificantly decreased. In the period between 7 and 23 days, the intensity starts slowly decreasing and the band continues the redshift. After 39 days, the band intensity is decreased to less than 10% from the origin intensity, thus demonstrating the good stability of the optical properties. The possible reason for the observed insignificant redshift and decrease in intensity red can be the beginning of the formation of an oxide shell due to interaction with atmospheric oxygen.

To estimate the applicability of the fabricated samples for SERS, the Raman measurements are performed. We used confocal Raman microscope Horiba LabRAM HR Evolution. The measurements are conducted with a laser wavelength 632.8 nm, 600 lines/mm diffraction grating, integration time 0.5 sec., 100× objective (N.A.=0.90) and with the incident power ~0.3 mW. The measurements are carried out on the sample kept in an ambient atmosphere for 0, 14 and 39 days after the fabrication. Samples are covered by  $10^{-6}$  M solution of Crystal Violet (CV) in water solution and dried under ambient conditions. The typical SERS image and spectra obtained from the sample with ensembles of Ag NPs are shown in Figure 2. The example of SERS image (Figure 2(a)) shows a rather homogeneous signal distribution across the surface with Ag NPs except for a few fluctuations in intensity related to some NPs aggregation (see insert Figure 2(a)). Spectra in Figure 2 (b) demonstrate relatively similar intensities for the samples with are kept in an ambient atmosphere for 0 and 14 days. The SERS intensity of sample after 39 in the ambient atmosphere is a little bit less ~10-15 % (Figure 2(b)). Thus demonstrating high stability even after prolonged exposure to the laboratory environment.



**FIGURE 2.** (a) Typical SERS image obtained for the ensembles of NPs (b) SERS spectra of CV with concentration  $10^{-6}$  M adsorbed on ensembles of silver NPs and obtained after 0, 14 and 39 days after the formation NPs on the glass substrate.

To compare a signal increase in SERS, with that in ordinary Raman keeping the same experimental parameters, the analytical enhancement factor (EF) is used [12]. The average EF is estimated to be  $\sim 0.82 \times 10^5$  for the ensembles of NPs after 0 days and  $\sim 0.67 \times 10^5$ , after 39 days, respectively. Thus, it is possible to create samples using all the advantages of silver and the ability to use them for a long time. Considering the high stability of the plasmonic properties of our silver NPs, the presented technic can be interesting for the sensor technologies and SERS applications.

This research was funded by Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant number 20-07-00475 A. We thank the Shared Facilities Center of the Moscow Institute of Physics and Technology (grant no. RFMEFI59417X0014) for the use of their equipment.

1. D.K. Gramotnev, S.I. Bozhevolnyi, *Nature Photonics*. **4** (2010) 83.
2. S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer (New York), 2007.
3. J. Beermann, S. M. Novikov, O. Albrektsen, M.G. Nielsen, S.I. Bozhevolnyi, *J. Opt. Soc. Am. B*. **26** (2009) 2370.
4. D.E. Tatarin, D.I. Yakubovsky, G.A. Ermolaev, Y.V. Stebunov, A.A. Voronov, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, S.M. Novikov, *Nanomaterials*. **10** (2020) 164.
5. S. Vishnupriya, K. Chaudhari, R. Jagannathan, R. Pradeep, *Part. Part. Syst. Char.* **30** (2013) 1056.
6. N.A. Brazhe, A.B. Evlyukhin, E.A. Goodilin et al., *Sci. Rep.* **5** (2015) 13793.
7. W. Cao, H.E. Elsayed-Ali, *Mater. Lett.* **63** (2009) 2263.
8. M. Scuderi, M. Esposito, F. Todisco et al, *J. Phys. Chem. C*. **120** (2016) 24314.
9. H. Hartmann, V.N. Popok, I. Barke I, V. von Oeynhausen, K-H. Meiwes-Broer, *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 073304.
10. S.M. Novikov, V.N. Popok, A.B. Evlyukhin, M. Hanif, P. Morgen, J. Fiutowski, J. Beermann, H.-G. Rubahn, S.I. Bozhevolnyi, *Langmuir*. **33** (2017) 6062.
11. S. Mukherjee, *CSIT*. **7** (2019) 99.
12. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C*. **111** (2007) 13794.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛЕГКИХ И ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НИЗКИХ  
ЭНЕРГИЙ НА НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
IRRADIATION OF NANOPOROUS STRUCTURES WITH LIGHT AND HEAVY  
LOW-ENERGY IONS**

А.А. Сычева<sup>1</sup>, Е.Н. Воронина<sup>1,2</sup>  
A.A. Sycheva<sup>1</sup>, E.N. Voronina<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Отдел микроэлектроники, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1/2, Москва, Российская Федерация, sycheva.phys@gmail.com;*

<sup>2</sup>*Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1/2, Москва, Российская Федерация*

In this study main structural changes that occur in nanoporous structures under low-energy ion irradiation are described. The molecular dynamics simulations were carried out for silicon models that are structural analogues of porous films with low dielectric constant. Different mechanisms of the interaction of light and heavy low-energy ions with nanoporous structures are discussed.

Механизмы процессов, протекающих в нанопористых и сплошных материалах при облучении ионами, могут различаться. При этом наличие в структуре наноразмерных пор способствует возникновению эффектов, не наблюдаемых в сплошных материалах под действием ионов. Более сложная морфология мишени может приводить к увеличению или снижению интенсивности распыления отдельных участков поверхности, обладающих различной локальной кривизной [1], а также заметной деградации структуры приповерхностных слоев образца. Однако в некоторых случаях подобные особенности воздействия ионов можно использовать для контролируемого улучшения поверхностных и/или объемных свойств нанопористого материала. Например, как было показано экспериментально, предварительная обработка ионами инертных газов низкой энергии (до 200 эВ) нанопористых органосиликатных пленок, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью (*low-k*), может приводить к снижению деградации их структуры при дальнейшей плазменной обработке [2].

Для более детального понимания механизмов указанного эффекта было проведено моделирование воздействия ионов Ag с энергией 200 эВ на различные нанопористые структуры [3]. Было продемонстрировано, что в приповерхностных слоях мишени может происходить формирование сплошного слоя, наличие которого препятствует проникновению активных частиц плазмы вглубь пор и тем самым

снижает степень деградации *low-k* пленок при дальнейшей плазменной обработке. В работе [3] также было обнаружено, что в случае материала с малым радиусом пор ( $R_{\text{pore}}=0,8$  нм) и низкой пористостью ( $P=22\%$ ), обладающего наибольшей избыточной энергией в единице объема, образование данного слоя наиболее вероятно и происходит вследствие схлопывания пор вблизи поверхности материала. Однако на вероятность данного процесса могут оказывать влияние не только параметры материала (размер пор и пористость), но и параметры воздействующих частиц (масса и энергия).

В данной работе МД методом исследовано влияние массы и энергии налетающих ионов на процесс формирования сплошного слоя в нанопористых материалах и проанализированы механизмы взаимодействия легких и тяжелых ионов с поверхностью пленки. Расчеты осуществлялись для структурных аналогов *low-k* пленок, применяемых в производстве: CVD 2.5  $P=22\%$ ,  $R_{\text{pore}} = 0,8$  нм (модель M22/08); SOG 2.0  $P = 44\%$ ,  $R_{\text{pore}} = 2,8$  нм (модель M44/28). Моделирование воздействия ионов инертных газов (He, Ne, Ar, Xe) с энергией  $E=50-200$  эВ проводилось для случая нормального падения для моделей M22/08 и M44/28 на основе кремния и диоксида кремния. Детальное описание алгоритма моделирования представлено в [3].

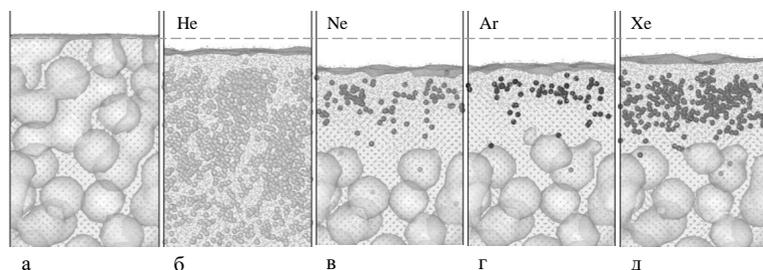


Рис. 1. Модели M22/08 на основе кремния (вид сбоку) до (а) и после (б–д) воздействия ионов инертных газов (флюенс  $6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>;  $E=200$  эВ)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменения в структуре нанопористых материалов на основе кремния и диоксида кремния с одинаковыми параметрами ( $P$ ,  $R_{\text{pore}}$ ) похожи, однако в диоксиде кремния указанный процесс происходит медленнее, чем в кремнии. При этом модель M44/28 обладает большей устойчивостью к воздействию ионов, поэтому образование на ее поверхности сплошного слоя маловероятно. В случае модели M22/08 процесс образования сплошного слоя является результатом схлопывания пор в приповерхностных слоях и наиболее быстро происходит под воздействием ионов Ar и Xe (см. рис. 1). В случае

более легких ионов He процесс схлопывания происходит медленнее, однако в результате данного воздействия формируется наиболее протяженный сплошной слой.

Увеличение энергии налетающих ионов приводит к тому, что структурные изменения затрагивают более глубокие слои нанопористого материала. При этом толщина сплошного слоя в модели M22/08 растет линейно с ростом энергии. Наиболее заметные изменения в материале происходят под воздействием ионов He с энергией 100 эВ и 200 эВ: для рассматриваемых энергий толщина слоя для ионов He составляет ~ 7 нм и 13 нм соответственно.

Для объяснения полученных различий в процессе формирования сплошного слоя на примере кремния были изучены механизмы взаимодействия ионов различной массы с поверхностью материала. Особенности передачи энергии налетающего иона атомам мишени были проанализированы с использованием так называемой «локальной температуры»  $T_{loc}$  [4], полученной путем усреднения кинетической энергии атомов, расположенных в ближайшей окрестности выбранного атома. На рис. 2 приведены пространственные распределения «расплавленных» атомов Si, для которых  $T_{loc} > T_0$ , где  $T_0$  – температура плавления материала (для кремния: 1688 К).

Хорошо видно, что ион He благодаря малым размерам и массе наиболее активно перемещается в материале, однако при взаимодействии с атомами мишени создает мало дефектов в ее структуре, поэтому размер создаваемых им областей «локального перегрева» существенно меньше, чем в случае более тяжелых ионов Ag и Xe. Таким образом, в случае ионов He процесс схлопывания происходит медленнее, однако высокая проникающая способность позволяет им воздействовать на нижележащие поры после образования сплошного слоя, что существенно увеличивает его протяженность по сравнению с ионами Ag и Xe.

Воздействие ионов Ag и Xe такой же первоначальной энергии приводит к образованию большого количества дефектов и более обширной области «перегрева» материала, которая сохраняется в течение более длительного промежутка времени. Однако проникновение ионов Ag и Xe в более глубокие слои материала затруднено. По этой причине процесс схлопывания пор завершается значительно быстрее, чем в случае ионов He. При этом толщина сплошного слоя, образовавшегося под воздействием ионов Ag и Xe, существенно ниже.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-27001 с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

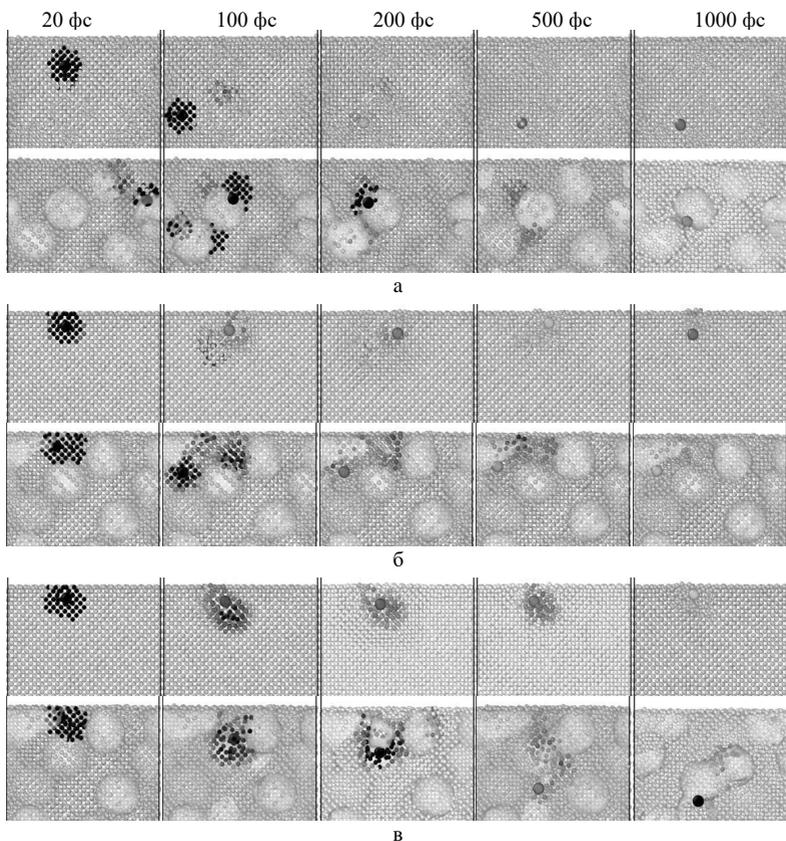


Рис. 2. Распределения «расплавленных» атомов  $T_{loc}$  (вид сбоку) в сплошном кремнии и модели M22/08 на основе кремния в различные моменты времени после удара ионов He (а), Ar (б), Xe (в) ( $E=200$  эВ). Оранжевый цвет соответствует  $T_{loc}=1700$  К, черный –  $T_{loc} \geq 5000$  К

1. M.L. Nettiadi, H.M. Urbassek Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 113108.
2. A.M. Urbanowicz, M.R. Baklanov, J. Heijlen, Y. Travaly, A. Cockburn, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) G76.
3. A.A. Sycheva, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Appl. Surf. Sci. 475 (2019) 1021.
4. C. Anders, E.M. Bringa, H.M. Urbassek Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 342 (2015) 234.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Ta-Si-N, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ  
РАЗЛИЧНОМ СООТНОШЕНИИ Ar/N<sub>2</sub>  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF Ta-Si-N COATINGS OBTAINED AT DIFFERENT  
Ar/N<sub>2</sub> RATIO

А.Д. Сытченко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

A.D. Sytchenko, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ул.  
Ленинский пр-т., д. 4, 119049 г. Москва, Россия, e-mail: [alina-sytchenko@yandex.ru](mailto:alina-sytchenko@yandex.ru)

The Ta-Si-N coatings were obtained by DC magnetron sputtering at different flow rates of the reaction gas (N<sub>2</sub>). Structural studies were carried out, mechanical, tribological properties, as well as resistance of coatings to oxidation at T = 1200 °C were determined. It was found that the best combination of properties was reached for coatings deposited at Ar/N<sub>2</sub> = 0,5 ratio.

Стремительное развитие авиационной и ракетно-космической промышленности ставит новые задачи по разработке защитных покрытий, способных выдерживать воздействие высоких температур. Дисилицид и нитрид тантала являются перспективными материалами для создания покрытий, поскольку обладают относительно высокими твёрдостью (10-19 ГПа), температурой плавления 2200 °C (TaSi<sub>2</sub>) и 3017 °C (TaN) и жаростойкостью (до 1700 °C) [1-3]. Интересным является получение покрытий системы Ta-Si-N, в которых кремний обеспечивает высокую жаростойкость за счет образования плотного оксидного слоя SiO<sub>2</sub>, а азот – высокие механические характеристики за счет измельчения зерна и уплотнения структуры покрытий. Для покрытий Ta-Si-N могут быть достигнуты значения твёрдости до 26 ГПа и жаростойкость до 1000 °C [4-6]. Целью данной работы являлось исследование влияния содержания азота на структуру, механические, трибологические характеристики и жаростойкость покрытий Ta-Si-N, полученных методом магнетронного распыления.

Покрытия были получены с помощью магнетронного распыления керамической мишени TaSi<sub>2</sub> в газовых смесях при соотношении расходов Ar и N<sub>2</sub> в диапазоне 0,5-2. Ток и напряжение в процессе напыления составляли 2 А и 500 В соответственно. Рабочее давление находилось в интервале 0,15-0,25 Па. В качестве подложек использовались пластины из оксида алюминия ВОК-100-1 и диски из титанового сплава ВТ1-0. Состав и структуру покрытий исследовали с помощью растровой

электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) и рентгенофазового анализа (РФА). Механические свойства покрытий определялись методом наноиндентирования при нагрузке 4мН. Трибологические испытания проводилось на приборах Revetest и НТ-Tribometer (CSM Instr.) (контр-тело из  $Al_2O_3$ , нагрузка 1 Н). После трибологических испытаний поверхность покрытий исследовалась на оптическом микроскопе Axiovert 25 CS и оптическом профилометре WYKO-NT1100 Veeco. С целью определения жаростойкости покрытий были проведены отжиги на воздухе в муфельной печи SNOL-7.2/1200 при температуре 1200 °С и выдержке 60 мин, последующие исследования с помощью РЭМ, ЭДС, ОСТР, РФА.

Образцы можно записать следующим образом: покрытие 1 –  $Ta_{42}Si_{58}$ , покрытие 2 –  $Ta_{33}Si_{48}N_{19}$ , покрытие 3 –  $Ta_{16}Si_{25}N_{59}$  и покрытие 4 –  $Ta_9Si_{27}N_{64}$ . По данным РЭМ и РФА неракционные покрытия содержали столбчатые зерна гексагональной фазы  $TaSi_2$ , тогда как образцы, полученные в азоте, являлись рентгеноаморфными. Для покрытий Ta-Si-N была найдена зависимость механических характеристик от расхода азота и возникающих внутренних напряжений ( $\sigma$ ) (рис.1). Максимальные твердость 26,7 ГПа, упругое восстановление 80 %, индекс пластичности 0,118 и сопротивление пластической деформации 0,369 ГПа были получены для покрытия 3. Высокие механические характеристики образца 3 были достигнуты вследствие высоких внутренних сжимающих напряжений  $\sigma=1,82$  ГПа.

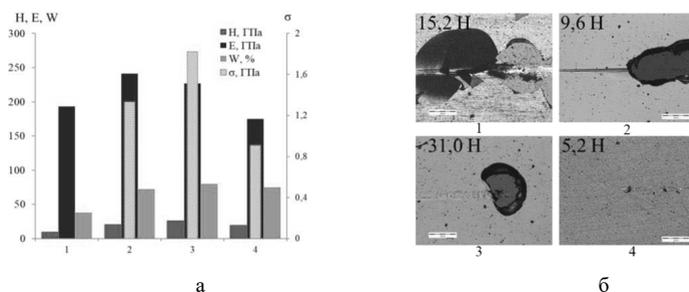


Рисунок 1. Твердость H, модуль упругости E, упругое восстановление W, напряжения  $\sigma$  (а) и результаты скратч-тестирования (б) покрытий 1-4

С помощью метода скратч-тестирования были определены значения критической нагрузки ( $L_{c2}$ ), соответствующей моменту возникновения первого отслоения (рис.1).

Лучшие результаты ( $Lc_2=31$  Н) показало покрытие 3. Критическая нагрузка, характеризующая адгезионную прочность, остальных образцов составила 5,2-15,2 Н. Нерекреационное покрытие характеризовалось низким начальным коэффициентом трения  $f=0,16$ , который возрастал на протяжении всей дистанции испытания до 0,75. Данный образец практически не износился в процессе испытания, приведённый износ ( $Vw$ ) составил  $<2 \times 10^{-5}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . В случае образцов 2 и 3 увлечение расхода газа  $\text{N}_2$  привело к резкому скачку  $f \sim 1$ , в результате чего произошла остановка испытания. Приведённый износ покрытий составил  $(5,6-9,3 \times 10^{-5})$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Коэффициент трения образца 4 возрастал на дистанции 0-45 м от 0,5 до 0,8. При этом наблюдался значительный износ покрытия  $Vw=2,8 \times 10^{-3}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Отжиги при 1200 °С показали, что нерекреационное покрытие полностью окислилось с образованием пористого слоя  $\text{SiO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ . В случае покрытия 2 наблюдалось образование плотного беспористого оксида толщиной  $\sim 3$  мкм. Минимальную толщину оксидного слоя  $\sim 1,8$  мкм показал образец 3. Покрытие с максимальной концентрацией азота полностью окислилось.

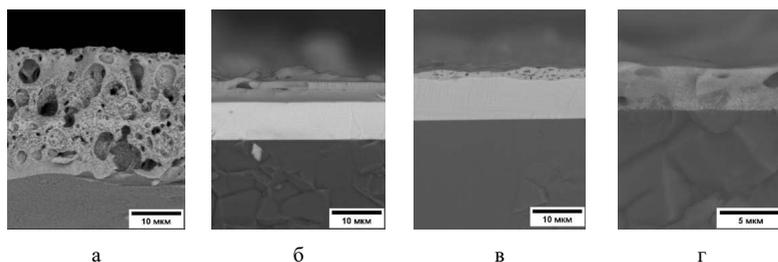


Рисунок 2. РЭМ изображения покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г) после отжига при 1200 °С

Таким образом, покрытия Ta-Si-N, осаждённые в газовой смеси  $\text{Ar}/\text{N}_2=0,5$ , имели максимальную твёрдость 27 ГПа, адгезионную прочность ( $Lc_2 = 31$  Н), хорошую износостойкость ( $Vw = 9,3 \times 10^{-5}$   $\text{мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ ) и жаростойкость до температуры  $\geq 1200$  °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-19-00117).

- [1] C.K. Chung, T.S. Chen, A. Nautiyal, N.W. Chang, S.T. Hung, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 1071-1075
- [2] X. Liu, G.J. Ma, G. Sun, Y.P. Duan, S.H. Liu, Appl. Surf. Sci. 258 (2011) 1033-1037
- [3] Y. Niu, L. Huang, C. Zhai, Y. Zeng, X. Zheng, C. Ding, Surf. Coat. Technol. 279 (2015) 1-8
- [4] A.V. Bondarev, S. Vorotilo, I.V. Shchetinin. Surf. Coat. Technol. 359 (2019) 342-353
- [5] J.W. Nah, S.K. Hwang, C.M. Lee, Mater. Chem. Phys. 62 (2000) 115-121
- [6] P. Zeman, J. Musil, R. Daniel, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4091-4096

# ИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДИФФУЗИЯ НА ИНТЕРФЕЙСЕ «ПЛЁНКА-ПОДЛОЖКА» ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНКИ ION-STIMULATED DIFFUSION ON “FILM-SUBSTRATE” INTERFACE DURING IONIC SPUTTERING OF FILM SURFACE

С.В. Томили́н, В.Н. Бержанский, А.Н. Шапошников, А.А. Федоренко, О.А. Томили́на,  
S.V. Tomilin, V.N. Berghansky, A.N. Shaposhnikov A.A. Fedorenko, O.A. Tomilina,

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

In paper the results of analyzes of chemical elements distribution on “film-substrate” interface of deposited ferrite-garnet films before and after thermal annealing are presented. It’s shown the role of both thermal stimulated diffusion and ionic stimulated diffusion for formation of profile of elements distribution. It has been proposed the method of reconstruction of “real” form of interface profile before the ionic beam influence.

Для анализа распределения химических элементов вблизи поверхности образца и на интерфейсах тонких плёнок с подложкой часто используются методы ионного распыления поверхности с последующим анализом химического состава распылённого материала (методы лазерной и вторичной ионной масс-спектрометрии, эмиссионной спектроскопии тлеющего и дугового разряда) или непосредственно поверхности после травления (Оже-спектроскопия). В нашей работе мы используем метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) тлеющего ВЧ-разряда на спектрометре Horiba GD Profiler 2. Схема метода ОЭС показана на рис. 1.

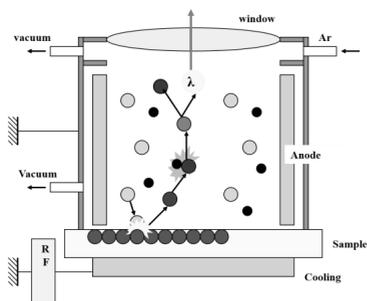


Рис. 1 – Схема метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего ВЧ-разряда.

Fig. 1 – The scheme of the method of glow RF-discharge spectroscopy.

В частности, метод применяется для анализа распределения элементов в напылённых плёнках висмут-замещённых редкоземельных феррит-гранатов (BiIG) на подложках из гадолиний-галлиевого граната (GGG). На рис. 2 показаны профили

распределения различных химических элементов по глубине в плёнке BiIG/GGG номинального состава  $\text{Bi}_{1,0}\text{Lu}_{0,5}\text{Gd}_{1,5}\text{Fe}_{4,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{12}$  непосредственно после напыления на подложку при комнатной температуре (а) и после термообработки на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  в течении 20 мин. (б).

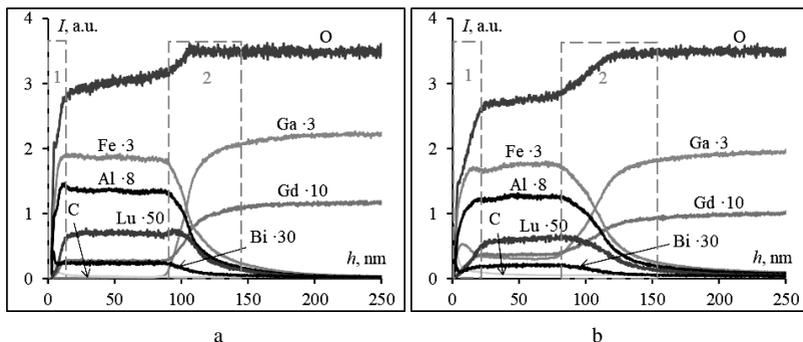


Рис. 2 – Профили распределения химических элементов по глубине в плёнке BiIG/GGG: а) после напыления на подложку при комнатной температуре, б) после термообработки на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  в течении 20 мин.

Fig. 1 – The profiles of chemical elements distribution in film BiIG/GGG volume: а) after deposition on the substrate at room temperature, б) after thermal annealing on air at  $700^\circ\text{C}$  during 20 min.

Не вдаваясь в подробности об особенностях распределения элементов на рис. 2, отметим несколько ключевых моментов. Существенное изменение концентрации химических элементов наблюдается в двух областях (выделены на рисунке пунктиром). Область 1 – это поверхность гранатовой плёнки (“surface”), область 2 – граница раздела «плёнка-подложка» (“interface”). Анализ профилей в области 2 показывает, что интерфейс имеет некоторое размытие и распределение элементов по глубине имеет асимметричный вид (со стороны плёнки более резкое, а со стороны подложки более пологое). Форма такого распределения элементов на интерфейсе обусловлена двумя диффузионными процессами. Первый процесс – это термоактивированная диффузия в процессе нагрева при синтезе и термообработке плёнки. Такая диффузия формирует симметричный профиль распределения элементов. Второй – это процесс ионно-стимулированной (ударной) диффузии, он возникает при бомбардировке поверхности плёнки высокоэнергетичными ионами в процессе её распыления для анализа на профилометре GD Profiler 2 и является неотъемлемой частью метода исследования.

Следует отметить, что на рис. 2,а (напыление при комнатной температуре без термообработки) вклад термодиффузии минимален и вид профиля обусловлен в основном вкладом от механизма ионно-стимулированной диффузии.

Для анализа описанных диффузионных процессов выполняется численное решение одномерного классического уравнения диффузии, записанного в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_x \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \varphi(x,t) \quad (1)$$

Данное уравнение решается методом пространственно-временной дискретизации, т.е. изменение концентрации химэлемента  $\partial C$  на интервале  $\partial x$  через промежуток времени  $\partial t$  находится через разность потоков  $\partial \varphi$  на границах этого интервала (градиент потока). Для этого создаётся двумерный массив элементов  $[k ; 2k]$ , где столбцы задают разбиение пространства на интервалы в направлении нормальном к плоскости интерфейса, а строки задают разбиение по времени (рис. 3). В элементы массива записывается вероятность нахождения химэлемента в данном интервале пространства в данный момент времени.

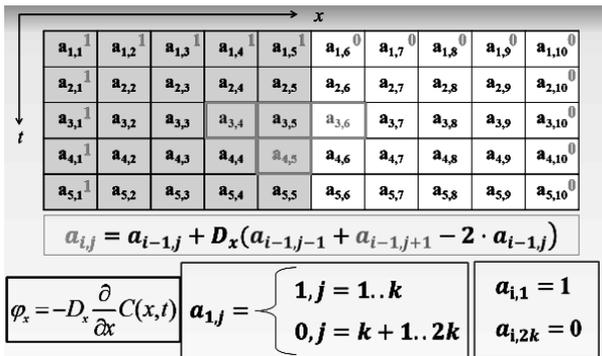


Рис. 3 – Пример массива элементов для численного решения одномерного уравнения диффузии методом пространственно-временной дискретизации (на вставке: уравнение для расчёта значения каждого элемента массива, начальные и граничные условия).

Fig. 3 – An example of an array of elements for numerical calculation of 1D diffusion equation by the method of time and medium descritization (inset the equation for elements calculation, and the primary and boundary conditions)

В данном массиве столбцы от 0 до  $k$  соответствуют плёнке, а от  $k+1$  до  $2k$  – подложке. Также задаются начальные условия в нулевой момент времени распределения элементов в плёнке и подложке, это может быть, как ступенчатый профиль, так и любой заданный (на рис. 3 показаны начальные условия для

ступенчатого профиля нормированного на 1). В столбцы 1 и 2*k* записываются граничные условия (как правило, это максимальная вероятность нахождения элемента в плёнке и подложке соответственно).

Для анализа процесса ионно-стимулированной диффузии дополнительно учитываются следующие условия:

1. Коэффициент диффузии меняется между слоями по экспоненте начиная от поверхности плёнки.  $D_x = D_{0x} \exp(-\lambda / x)$

2. В качестве начальных условий задаётся либо ступенчатый профиль распределения элемента (1 – в плёнке, 0 – в подложке), либо используются выходные данные после расчёта профиля при термодиффузии.

3. После каждого временного интервала все граничные условия сдвигаются «вправо» на один пространственный интервал, а все элементы «левее» обнуляются (моделирование распыления поверхности).

4. В качестве выходных данных используется массив крайних «левых» ненулевых значений (на поверхности плёнки), получаемых при каждом временном интервале.

На рис. 4 показаны результаты анализа профиля распределения элемента Fe на интерфейсе плёнки BiIG/GGG до и после термообработки.

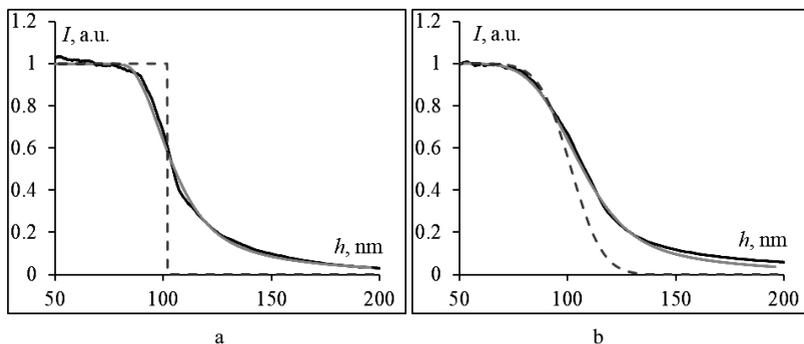


Рис. 4 – Профиль распределения элемента Fe на интерфейсе плёнки BiIG/GGG до (а) и после (б) термообработки: чёрная линия – эксперимент, красная линия – модель, синий пунктир – реальная форма профиля без влияния ионно-стимулированной диффузии.

Fig. 4 – The profile of Fe distribution on the interface of BiIG/GGG film before (a) and after (b) thermal annealing: black line – an experiment, red line – modelling results, blue dashed line – reality form of profile without the influence of ion-stimulated diffusion.

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

**ПАРАМЕТРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР MeSi<sub>2</sub>/Si (111)  
PARAMETERS OF ENERGY BANDS AND OPTICAL PROPERTIES OF MeSi<sub>2</sub>/Si  
(111) NANOSIZED STRUCTURES**

Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Ё.С. Эргашов, А.К. Ташатов,  
Н.М. Мустафоева, З.З. Камолов  
B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, Y.S. Ergashov, A.K. Tashatov,  
N.M. Mustafoeva, Z.Z. Kamolov

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул.  
Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: [ftmet@mail.ru](mailto:ftmet@mail.ru)

In work, nanocrystalline phases and films of BaSi<sub>2</sub> and NiSi<sub>2</sub> were obtained by implantation of Ba<sup>+</sup> and Ni<sup>+</sup> ions in combination with annealing. The energy-band parameters have been determined and the optical properties of silicides have been studied.

В последние годы особое внимание уделяется получению кванто-размерных одно- и многокомпонентных структур на основе полупроводниковых и диэлектрических пленок. Особенно интересными в плане получения квантовых точек с помощью ионного распыления представляются результаты, полученные авторами [1]. При вертикальном падении пучка ионов Ag<sup>+</sup> с энергией 420 эВ они получили на поверхности (100) GaSb гексагональную кристаллическую структуру из квантовых точек диаметром 35 нм.

В работе [2] показано, что при внедрении ионов Ge<sup>+</sup> в кремниевую подложку облученная поверхность становится шероховатой с явно выраженными наноразмерными неоднородностями. Существующие неоднородности при определенных режимах могут организовываться в параллельно расположенные вытянутые образования, которые могут представлять собой квантовые проволоки.

В настоящее время в связи с бурным развитием спинтроники, повысился интерес к магнитным свойствам сверхтонких слоев кобальта [3, 4]. В работе [5] обнаружено, что ферромагнитное упорядочение системы, характеризуемое

намагниченностью вдоль поверхности образца, наступает после напыления  $\sim 6\text{ \AA}$  Co на стадии формирования твердого раствора Co-Si.

В работах [6 – 10] всесторонне изучены состав, структура и физические свойства наноразмерных фаз и пленок, созданных в поверхностной области Si, GaAs и CaF<sub>2</sub>.

Данная работа посвящена изучению электронной структуры и оптических свойств наноразмерных структур MeSi<sub>2</sub> созданных на поверхности Si, методом ионной имплантации.

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 путем снятия энергетических зависимостей интенсивности  $I$  проходящего света через образец. Энергия фотонов  $h\nu$  изменялась в пределах 0.2 – 1.5 эВ ( $\lambda \approx 6200 - 800$  нм).

Морфология и степень шероховатости поверхности изучались с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры Si (111) и Si (111) с нанопленкой BaSi<sub>2</sub> и NiSi<sub>2</sub>. Пленки BaSi<sub>2</sub> и NiSi<sub>2</sub> получены методом ионной имплантации в сочетании с отжигом. Толщина пленок составляла  $\sim 50 - 60$  Å.

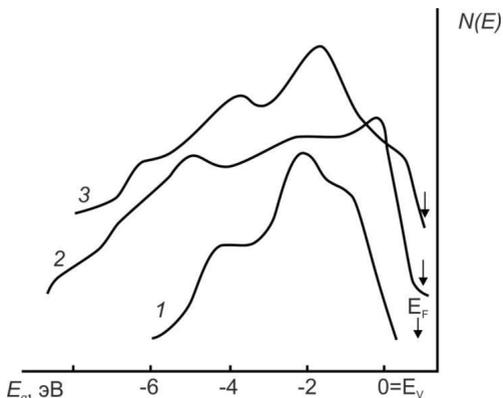


Рис. 1. ФЭС для Si и силицидов: 1 – BaSi<sub>2</sub>/Si; 2 – NiSi<sub>2</sub>/Si.

Из рис. 1 видно, что все кривые, которые приблизительно отражают ход распределения плотности состояний валентных электронов в образцах, обладают явно выраженной

структурой. Возникновение тонкой структуры на кривых энергетического распределения фотоэлектронов главным образом объясняется интенсивной эмиссией электронов из максимумов плотности состояний валентных электронов.

Для всех силицидов структуру спектров можно разделить на три условные полосы. Первая полоса лежит в интервале от -8 эВ до -6 эВ. Эта полоса соответствует несвязанным  $s$ -состояниям Si. Вторая полоса ( $E_{св} \approx$  от -6 до -1 эВ) относится к связанным гибридным состояниям кремния и металла ( $p$ -состояния Si и  $d$ -состояния в случае Ni и  $s$ -состояния, в случае бария). Третья полоса, которая лежит в интервале -1; 0 эВ соответствует несвязанным состояниям металла.

На основе совместного анализа спектров УФЭС и УОМЭ определены параметры зон силицидов металлов. Основные результаты проведенных исследований сведены в таблицу 1.

Таблица 1.  
Параметры энергетических зон пленок силицидов с толщиной 50 – 60 Å

Пленка	Параметры зон, эВ			
	$E_v$	$E_F$	$E_g$	$\chi$
Si (111)	5,1	4,7	1,1	4,0
NiSi <sub>2</sub>	4,0	4,0	0,5	3,5
BaSi <sub>2</sub>	3,9	3,9	0,6	3,3

Исследования проведенные с использованием РЭМ показали, что все силициды имеют кубическую решетку, параметр решетки NiSi<sub>2</sub> очень близок к “ $a$ ” кремния. Поэтому на границе системы NiSi<sub>2</sub>/Si (111) не наблюдается заметной взаимодиффузии атомов и толщина переходных слоев не превышает 40 – 50 Å. “ $a$ ” кремния и BaSi<sub>2</sub> резко отличаются, следовательно, толщина переходного слоя увеличивается до 70 – 80 Å.

Отметим, что пленки MeSi<sub>2</sub>/Si получены при дозах насыщения ионов Ba<sup>+</sup> и Ni<sup>+</sup> ( $D = D_n = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). При низких дозах ( $D = 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) после прогрева получены наноразмерные фазы BaSi<sub>2</sub> и NiSi<sub>2</sub>. В таблице 2 приведены зависимости  $E_g$  и коэффициента поглощения света  $Y$  от размеров наночастиц BaSi<sub>2</sub> и NiSi<sub>2</sub>. Для простоты  $Y$  определялся по формуле  $Y = 1 - K$ . Из таблицы видно, что в нанокристаллических фазах силицидов с поверхностным диаметром  $d \leq 20 - 25 \text{ нм}$  проявляются квантово-размерные эффекты.

Таблица 2

Значения  $E_g$ ,  $K$  и  $Y$  для нанокристаллических фаз  $BaSi_2$  и  $NiSi_2$ 

Нанофаза	Диаметр нанофаз, нм	$E_g$ , эВ	$K$ , % ( $h\nu = 0,8$ эВ)	$Y$ , % ( $h\nu = 0,8$ эВ)
$NiSi_2/Si$	6 – 8	0,92	76	24
	10 – 12	0,76	54	46
	22 – 25	0,62	–*	–
	Сплошная пленка	0,6	6	94
$BaSi_2/Si$	8 – 10	0,76	63	37
	14 – 16	0,63	66	54
	Сплошная пленка	0,6	4	96

где  $K$  – коэффициент проходящего света, –\* - измерения не проводились.

- [1] Facsko S., Dekorsy T., Koerdт C., Trappe C., Kurz Hi,- Vogt A., Hartnagel' Hi // «Science»- 1999;- Vol. 285, No. 5433.-P. 1551-1553.
- [2] Gerasimenko N.N., Troitskii V.Yu., Pavlyuchenko M.N. XIII Int. Conf. on Ion Implantation Technology, Alpbach, Austria, September 17–22, 2000.
- [3] Dash S.P., Goll D., Carstanjen H.D. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 132 109–132 111.
- [4] Chang H.W., Tsay J.S., Hung Y.C., Yuan F.T., Chan W.Y., Su W.B., Chang C.S., Yao Y.D. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 09D124 (3)
- [5] Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Пронин И.И. //Журнал технической физики, 2011, том 81, вып. 6. p.120 – 124.
- [6] Мурадкалилов Д.М., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 10. С. 58.
- [7] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Курбанов Х.Х. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 7. С. 91 – 95.
- [8] Ташмухамедова Д.А. // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. – Москва, 2006. – Т. 70. – № 8. – С. 1230-1232.
- [9] Умирзаков Б.Е., Нормуратов М.Т., Ташмухамедова Д.А., Ташатов А.К. Наноматериалы и перспективы их применения. Ташкент: MERIYUS, 2008. –256 с.
- [10] Boltaev Kh.Kh., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2014, Vol. 8, No. 2, pp. 326–331.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК a-C:Ag,  
ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО  
ОСАЖДЕНИЯ**  
**ION ASSISTANCE INFLUENCE ON THE STRUCTURE OF a-C:Ag FILMS  
DEPOSITED BY PULSE-PLASMA DEPOSITION TECHNIQUE**

И.А. Завидовский<sup>1</sup>, О.А. Стрелецкий<sup>1</sup>, О.Ю. Нищак<sup>1</sup>, А.В. Павликов<sup>1</sup>, Н.Ф. Савченко<sup>1</sup>  
I.A. Zavidovskiy<sup>1</sup>, O.A. Streletskiy<sup>1</sup>, O.Yu. Nishchak<sup>1</sup>, A.V. Pavlikov<sup>1</sup>, N.F. Savchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Физический Факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы д. 1 стр. 2,  
Москва, Россия, e-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru.*

Composite a-C:Ag structures (silver nanoclusters embedded into amorphous carbon matrix) synthesized by ion-assisted pulse-plasma deposition were studied. Ion assistance current and energy variation effect on carbon matrix structure and silver nanocrystallites size and shape were discussed. We showed that UV-vis spectra alteration was caused by structural modifications which led to surface plasmon-related peak and  $\pi$ - $\pi^*$  transition maximum emergence.

В настоящее время активно исследуются нанокompозитные покрытия, представляющие собой серебряные нанокластеры, внедренные в структуру аморфного углерода (a-C:Ag) [1, 2]. Благодаря наличию серебряных включений в таких композитных покрытиях могут возбуждаться поверхностные плазмоны, а аморфная углеродная матрица предотвращает окислирование и сульфидирование серебра [1]. Вследствие этого подобные структуры имеют перспективы применения в качестве долговечных подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Включения серебра позволяют снизить внутренние напряжения углеродной матрицы, вследствие чего полученные покрытия могут обладать хорошими механическими свойствами [3]. Прочность и долговечность важны не только для упрочняющих покрытий, но и для биомедицинских приложений. В этом случае инкапсуляция наночастиц в углерод позволяет снизить выход ионов серебра, уменьшая цитотоксичность покрытий, но сохраняя их антибактериальные свойства [4]. При этом антибактериальные свойства могут усиливаться как за счет воздействия серебра, так и за счет функциональных групп на поверхности углерода. Дополнительным фактором являются электрофизические свойства покрытий, позволяющие уменьшить адгезию микроорганизмов за счет подавления зарядового обмена между бактерией и поверхностью покрытия. На электронно-транспортные, плазмонные и биомедицинские свойства a-C:Ag оказывает сильное влияние как размер, форма и расположение

включений, так и фазовый состав углеродной матрицы. Вследствие этого представляет интерес изучение возможностей вариации свойств получаемых структур путем изменения параметров их осаждения. В данной работе было исследовано влияние энергии и тока ионного ассистирования на структуру и свойства покрытий. Исследуемые пленки были синтезированы методом импульсно-плазменного распыления графитовой мишени с серебряными вставками [1].

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), образцы представляют собой аморфные углеродные покрытия с внедренными в них серебряными нанокристаллитами с размерами в диапазоне от 1 до 50 нм (см. рис. 1). Для аморфной матрицы исследованных образцов характерны волнообразные текстурные неоднородности с характерным размером порядка нескольких нанометров. Их формирование обусловлено тем, что ассистирование осуществлялось ионным пучком, расположенным под углом к образцу [5].

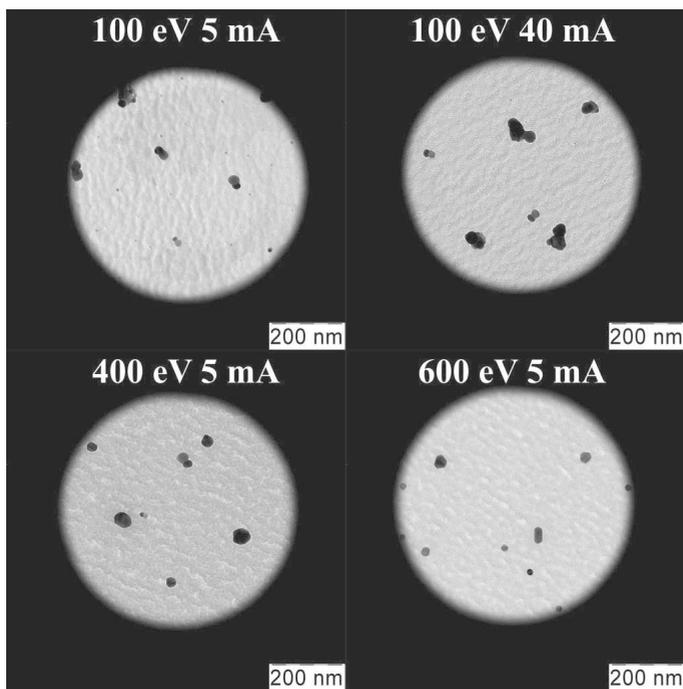


Рис. 1. ПЭМ-изображения образцов, изготовленных при разных энергиях и токах ассистирования.

На рисунке 2 показаны спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) образцов, нанесенных при различных параметрах ионного ассистирования. Наиболее выраженный пик на  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$  отвечает G-линии, характерной для всех углеродных структур, содержащих графитовую компоненту. D-линия, расположенная в окрестности  $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$  свидетельствует о степени разупорядоченности структур [6].

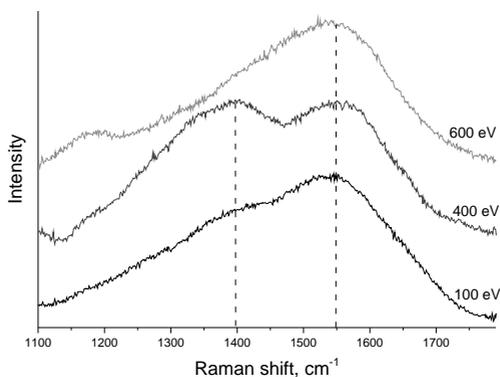


Рис. 2. КР-спектры образцов, изготовленных при разных энергиях ассистирования.

При увеличении энергии ионной ассистирования от 100 до 400 эВ наблюдается формирование графитовой фазы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности D-линии. При дальнейшем увеличении энергии (600 эВ) ассистирования происходит, по-видимому, разупорядочение структуры, о чем свидетельствует формирования в спектрах КР одного широкого максимума.

Увеличение тока ионного ассистирования от 10 до 40 мА при энергии 100 эВ не приводит к существенным изменениям в структуре полученных образцов.

На рис. 3 представлены спектры поглощения полученных покрытий. Можно видеть, что спектры пленок, полученных при различных токах ассистирования, отличаются положением и формой пика, имеющего максимум в окрестности  $300\text{-}350 \text{ nm}$ . Данный пик обусловлен плазмонным резонансом на серебряных нанокластерах размерами порядка нескольких нм [7]. Его сдвиг в сторону больших длин волн с ростом тока ассистирования свидетельствует об увеличении размеров включений, а его уширение – об увеличении разброса размеров мелких нанокластеров.

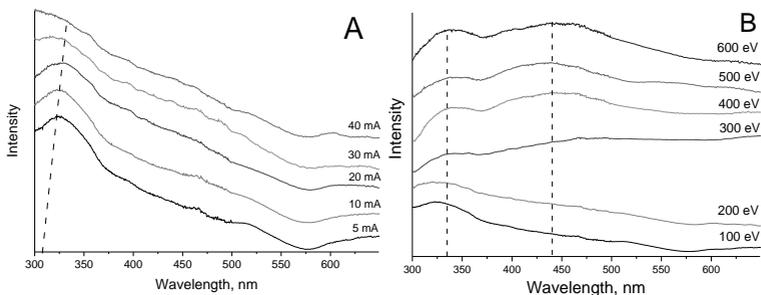


Рис. 3. Спектры УФ-видимого поглощения пленок, полученных (А) при энергии ассистирования 100 эВ ассистирования и при различных токах, (В) при токе стимуляции 5 мА и при различных энергиях.

В свою очередь, спектры пленок, приготовленных при различных энергиях стимуляции, существенно различаются. Можно видеть, что для образцов, полученных при энергии, превышающей 300 эВ, наклон спектра меняется. По-видимому, это связано с вкладом пика, отвечающего межзонному переходу  $\pi$ - $\pi^*$  и проявляющегося благодаря увеличению доли графитовой компоненты. Также влияние на спектр может оказывать появление пика в окрестности 440 нм, отвечающего возбуждению плазмонов в кластерах большого радиуса. Его проявление может быть связано с формированием ограниченных кристаллитов, которое наблюдалось на ПЭМ образцов, синтезированных при энергиях 400 эВ и 600 эВ.

Работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС». Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90077.

1. O.A. Streletskiy, I.A.Zavidovskiy, O.Yu. Nischak, A.A. Haidarov. *Vacuum*. 175 (2020) 109286.
2. W. Tillmann, N.F. Lopes Dias, D. Stangier, A. Nienhaus, C.A. Thomann, A. Wittrock, H. Moldenhauer, J. Debus. *Diam. and Rel. Mat.* 105 (2020) 107803.
3. F.R. Marciano, L.F. Bonetti, L.V. Santos, N.S. Da-Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Diam. and Rel. Mat.* 18 (2009) 1010.
4. S. Domínguez-Meister, T.C. Rojas, J.E. Frías, J.C. Sánchez-López. *Tribol. Int.* 140 (2019) 105837.
5. O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nischak, S.V. Dvoryak. *Thin Solid Films*. 701 (2020) 137948.
6. S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, R.J. Kalenczuk, *Materials Science-Poland*. 26 (2008) 433.
7. Qingchun Chen, Qingsheng Wu, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 193.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Секция №3. Имплантация ионов и модификация поверхности.....</i>	<i>5</i>
<b>S. Facksó, D. Erb, R. de Schultz, K. Nordlund, R.M. Bradley,</b> Nanopatterning of crystalline Ge (001) surfaces by ion irradiation at off-normal incidence....	7
<b>A. Macková, A. Jagerová, P. Malinsky, M. Cutroneo, P. Nekvindová, A. Michalčová, V. Holý, Z. Sofer, S. Akhmadaliev, R. Böttger,</b> Key role of ion beam technologies for application in microelectronics, optics and sensors.....	13
<b>E. Wendler,</b> Radiation damage and thin film stress in ion implanted layers....	19
<b>V.P. Popov, S.N. Podlesny, S.M. Tarkov, V.A. Antonov, I.A. Kartashov, I.N. Kupriyanov, Yu.N. Palyanov,</b> The metal ion source: results achieved and prospects for future applications.....	25
<b>A. Azarov, V. Venkatachalapathy, E. Monakhov and A. Kuznetsov,</b> Dose-rate effect in $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
<b>Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, А.В. Макунин, Е.С. Машкова, М.А. Овчинников, Е.А. Высотина,</b> Модификация структуры поверхности углеродных волокон из ПАН высокодозным ионным облучением.....	35
<b>М.А. Моховиков, Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, И.Н. Пархоменко, Л.А. Власукова, В.А. Скуратов, A. Janse van Vuuren, Д.С. Королев, E. Wendler, А.В. Мудрый,</b> Структурно-фазовый состав и люминесценция слоев SiO <sub>2</sub> , имплантированных ионами Zn: влияние степени пересыщения и термообработки.....	39
<b>А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, Т.Д. Муллагалиев, Ю.И. Чигиринский, А.И. Белов, А.В. Нежданов, В.Н. Трушин, Д.Е. Николитчев, А. В. Алмаев, R. Giulian, M. Kumar, Д.И. Тетельбаум,</b> Ионно-лучевая модификация структуры и свойств оксида галлия.....	43
<b>К.В. Руденко, С.Г. Симакин, С.М. Тарков, В.А. Антонов, Ф.В. Тихоненко, В.П. Попов,</b> Карбоксидные изолирующие слои в имплантированном молекулярными ионами Co <sup>+</sup> кремнии и КНИ структурах..	47
<b>D.V. Shyrokorad, G.V. Kornich, S.G. Buga,</b> Controlled modifications of the bimetallic janus-like nanoclusters under low energy Ar <sub>n</sub> impacts.....	51
<b>A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, A.I. Struchkov, P.A. Karaseov, A. Azarov,</b> Amorphization of GaN during consecutive irradiation by ions of different types and energies.....	55
<b>А.К. Мутали, В.А. Скуратов, А.Д. Ибраева, А.Т. Жумажанова, А. Даулетбекова, А. Акылбеков, М.В. Здоровец,</b> Аморфизация и механические напряжения в Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> при облучении быстрыми тяжелыми ионами.....	59

<b><u>В.А. Андрианов, К.А. Бедельбекова, А.Л. Трегуб.</u></b> Имплантация Fe в металлический Mo и Ta: эффект Мессбауэра и EXAFS.....	63
<b>A.V. Almaev.</b> Ion implantation for MOSFETs based on $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
<b>Б. Батгэрэл, И.В. Пузынин, Т.П. Пузынина, И.Г. Христов, Р.Д. Христова, З.К. Тухлиев, З.А. Шарипов.</b> Молекулярно-динамическое моделирование процессов в металлах с заданными дефектами структуры при облучении металлическими нанокластерами.....	73
<b><u>Э.Ю. Бучин, Ю.И. Денисенко.</u></b> Ионный синтез КНИ структур со свинцово-силикатным изолятором.....	77
<b><u>Ю.А. Данилов, И.Н. Антонов, В.А. Быков, О.В. Вихрова, Ю.А. Дудин, Р.Н. Крюков, А.В. Кудрин, А.В. Нежданов, Е.А. Питиримова, М.Н. Дроздов, А.Е. Парафин, Ю.А. Агафонов, В.И. Зиненко.</u></b> Исследование свойств слоев GaAs, облученных ионами железа и марганца с последующим лазерным отжигом.....	81
<b><u>С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков, А.К. Ташатов, Г.М. Ширинов, Н.М. Мустафаева.</u></b> Зависимость параметров энергетических зон от глубины ионно-легированного слоя для Si имплантированного ионами Ba <sup>+</sup> .....	85
<b>С.Б.Донаев, Э.Раббимов, Б.Е.Умирзаков, Б.Д.Донаев, Г.М.Ширинов.</b> Влияние имплантации ионов бария и кислорода на эмиссионные свойства Mo, Pd и Pd-Ba.....	88
<b><u>В.Е. Farrakhov, A.L. Stepanov, Ya.V. Fattakhov, D.A. Kononov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev.</u></b> Incoherent-light pulse annealing of nanoporous germanium layers formed by ion implantation.....	92
<b><u>Ю.В. Горюнов.</u></b> О роли барьера Эрлиха-Швебеля в имплантационном легировании ускоренными ионами.....	96
<b>В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, И.А. Толкачев, К.К. Прудченко, Е.А. Макаревская, Д.А. Новиков, В.М. Микушкин.</b> Диодный эффект р-п структуры, создаваемой на поверхности n-GaAs низкоэнергетическими ионами Ag <sup>+</sup> .....	100
<b>Р.Х. Хасаншин, Д.А. Применко.</b> Анализ результатов воздействия протонов с энергией 30 кэВ на пластины стекла К-208.....	104
<b><u>В.С. Климин.</u></b> Формирование автоэмиссионных элементов на поверхности Si комбинированной ионно-плазменной технологией.....	108
<b><u>М. Маматова, В.А. Скуратов, А. Олейничак, А.К. Даулетбекова, Ш.Г. Гиниятова.</u></b> Время-разрешенная фотолюминесценция Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , облученного тяжелыми ионами с энергией 1.2 – 3 МэВ/аеи.....	111
<b><u>Н.С. Мелесов, Е.О. Паршин.</u></b> Определение профиля концентрации кислорода в тонкоплёночных Si–O–Al-структурах методом ядерного обратного рассеяния (ЯОР).....	115

<b>И.А. Зельцер, Е.Н. Моос, Е.Б. Трунин.</b> Захват ионов азота электродами из плазмы разряда.....	119
<b>A.V. Nazarov, A.D. Zavilgelsky, V.S. Chernysh, Alvaro Lopez-Cazalilla, F. Djurabekova, K. Nordlund.</b> The noble gas cluster species effect on the cluster-surface interaction.....	123
<b>С.Ж. Ниматов, Б.Е. Умирзаков, Ф.Я. Худайкулов.</b> Особенности формирования мономолекулярных пленок сложного состава на поверхности кремния при ионной имплантации и напылении.....	126
<b>С.Ж. Ниматов, Б.Е. Умирзаков, Ф.Я. Худайкулов.</b> Комплексное исследование состава и структуры приповерхностных слоев ионно-имплантированного вольфрама цилиндрической формы.....	129
<b>Е.О. Паршин, Н.С. Мелесов.</b> Исследование эволюции профилей дефектов в процессе термического отжига кремния, аморфизованного имплантацией ионов германия.....	133
<b>V.V. Poplavsky, O.G. Bobrobich, A.V. Dorozhko, V.G. Matys.</b> Surface modification of nafion membrane electrolyte by ion beam assisted deposition of platinum and rare earth metals from vacuum arc discharge plasma.....	137
<b>В.В. Привезенцев, А.П. Сергеев, А.А. Фирсов, В.С. Куликаускас, Е.Е. Якимов, А.Н. Терещенко.</b> Исследование пленок SiO <sub>2</sub> , имплантированных Zn, для применения в мемристорах.....	141
<b>А.А. Резван, В.С. Климин, Р.В. Томинов.</b> Модификация топологии поверхности SiC для последующего PALE.....	145
<b>Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Е.И. Шек, К.Ф. Штельмах.</b> Люминесценция в кремнии, имплантированном ионами кислорода.....	148
<b>Ж.Ш. Содикжанов, Б.Е. Умирзаков, З.А. Исаханов, Р.М. Ёркулов.</b> Изучение эмиссионные и оптические свойства CdS при адсорбции атомов Ba.	152
<b>Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, М.Б. Юсупжанова, А.Н. Уроков, С.Т. Гулямова, Ф.Ф. Рискинибоев.</b> Получение слоев SiO <sub>2</sub> в приповерхностной области Si имплантацией ионов O <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	155
<b>Д.А. Ташмухамедова, Б.Е. Умирзаков, А.А. Абдувайитов, Х.Х. Болтаев, Ж.Ш. Содикжанов, С.Х. Одилов.</b> Влияния адсорбции атомов Ba на электронные свойства монокристаллов CdS.....	158
<b>A.I. Titov, K.V. Karabeshkin, P.A. Karaseov, A.I. Struchkov, A.I. Pechnikov, V.I. Nikolaev, A. Azarov, D.S. Gogova.</b> Nitrides vs oxides: ion-induced damage formation in GaN and Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	161
<b>А.В. Здравейшев, М.В. Вель, Ю.А. Данилов, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, Ю.А. Дудин, Д.А. Здравейшев, А.В. Кудрин, В.Е. Котомина, Ю.М. Кузнецов.</b> Применение ионной имплантации для создания магнитоуправляемого светоизлучающего диода.....	165

<i>Секция №4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах</i> .....	169
<b>J. Borgersen, Y.K. Frodason, R. Karsthof, L. Vines, H. von Wenckstern, M. Grundmann, M. Allen, J. Zúñiga-Pérez, K.M. Johansen, A.Yu. Kuznetsov.</b> A newly rediscovered wide band-gap semiconductor gallium oxide: in-situ and ex-situ doping.....	171
<b>K. Lorenz, D. Verheij, M.C. Sequeira, M. Peres, L.C. Alves, E. Alves, S. Cardoso.</b> Radiation sensors based on GaN microwires.....	173
<b>A. Kononov, A. Schleife.</b> Pre-equilibrium effects and dynamic ionic charge in 2D materials under particle radiation .....	179
<b>A. Niggas, J. Schweska, S. Creutzburg, D. Weichselbaum, V. Vojtech, A.S. Grosseck, F. Libisch, C. Lemell, H. Inani, A. George, R. Heller, N. McEvoy, J. Kotakoski, A. Turchanin, F. Aumayr, R.A. Wilhelm.</b> The interaction of highly charged ions with free-standing 2D materials.....	182
<b>S. Kretschmer, S. Ghaderzadeh, M. Ghorbani-Asl, G. Hlawacek, A.V. Krasheninnikov.</b> Production of defects in two-dimensional materials under ion irradiation: insights from first-principles and analytical potential molecular dynamics simulations.....	186
<b>A.M. Engwall, L.B. Bayu Aji, J.H. Bae, S.J. Shin, A.A. Baker, S.K. McCall, M.H. Nielsen, P.B. Mirkarimi, S.O. Kuchehev.</b> Energetic condensation of ultrathick films and coatings.....	187
<b>Д.С. Королёв, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум.</b> Свойства ионно-синтезированных нановключений 9R-Si: теория и эксперимент .....	188
<b>Ph.V. Kirvukhantsev-Korneev, P.A. Loginov, Yu. Kaplansky, A. Orekhov, A.D. Sytchenko, E.A. Levashov.</b> DCMS and HIPIMS ZrB <sub>2</sub> -based protective coatings: in-situ TEM study of structural-phase transformations.....	192
<b>Г.Е. Ремнёв.</b> Модифицирование поверхностного слоя материалов при воздействии мощных ионных пучков наносекундной длительности.....	195
<b>O.S. Trushin, A.A. Popov, A.N. Pestova, L.A. Mazaletsky, A.A. Akulov.</b> Nanostructuring at oblique angle deposition.....	197
<b>S.M. Novikov, J. Fiutowski, N.V. Doroshina, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, V.N. Popok.</b> Focused ion beam graphene patterning and nanoparticle deposition for plasmonic applications.....	201
<b>E.A. Korneeva, A. Ibrayeva, J. O'Connell, A. Mutali, A.S. Sohatsky, T.N. Vershinina, V.A. Skuratov, M.Zdorovets, L.S. Alekseeva, A.V. Nokhrin.</b> TEM study of Y-Ti-O and Y-Al-O in ODS alloys irradiated with swift heavy ions..	205

<b><u>Yu. Petrov, O. Vyvenko, O. Gogina, K. Bolotin, S. Kovalchuk.</u></b> Effect of ion irradiation on cathodoluminescence of hexagonal boron nitride.....	209
<b><u>R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, A.E. Volkov.</u></b> Track formation in insulators under normal and grazing incidence swift heavy ion impacts.....	212
<b><u>M.V. Sorokin, K. Schwartz, S.O. Aisida, I. Ahmad, M. Izerrouken, A.N. Khodan.</u></b> On track core formation in lithium fluoride crystals irradiated with swift heavy ions.....	215
<b>А.А. Абдувайитов, Х.Х. Болтаев, Г.А. Розиков, Ж.Б. Хужаниязов.</b> Электронные и оптические свойства Si с нанокристаллами и наноплёнками силицидов .....	219
<b><u>А.С. Бабушкин, А.Н. Куприянов.</u></b> Исследование методом молекулярной динамики формирования механических напряжений в поликристаллических плёнках Сг, а также влияния бомбардировки ионами Ag во время и после осаждения.....	223
<b><u>М.Д. Грицкевич, Д.В. Фоминский, Р.И. Романов, В.Ю. Фоминский.</u></b> Разлет лазерной плазмы в сероводороде и формирование тонкопленочных покрытий а-С (S, H) с качественными антифрикционными свойствами .....	227
<b><u>И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Ю.А. Дудин, А.В. Здоровейшев, А.В. Кудрин, М.В. Дорохин, Ю.М. Кузнецов, М.П. Темиряева, А.Г. Темиряев, А.В. Садовников, П.А. Юнин.</u></b> Влияние ионного облучения на магнитные свойства и доменную структуру тонких пленок CoPt.....	230
<b>С.В. Константинов, Ф.Ф. Комаров, В.А. Зайков.</b> Воздействие протонного облучения на структурные и механические свойства наноструктурированных покрытий TiZrSiN .....	234
<b><u>Е.А. Макаревская, С.Ю. Никонов, Д.А. Новиков, А.П. Солоницына, Д.Е. Марченко, В.М. Микушкин.</u></b> Влияние бомбардировки ионами Ag <sup>+</sup> на энергии связи остовных электронов поверхности n-GaAs .....	238
<b><u>С.Е.Максимов, Б.М.Абдурахманов, Х.Б.Ашууров, Ф.Г.Джурабекова, Ш.К.Кучканов, С.Ж.Ниматов.</u></b> Влияние ионной компоненты на процессы генерация ЭДС и токов в плёночных Si/Si структурах, полученных вакуумным осаждением.....	243
<b><u>Е.В. Окулич, В.И. Окулич, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, А.В. Здоровейшев, В.Л. Воробьев.</u></b> Исследование влияния ионной имплантации кремния в пленки оксида кремния на параметры резистивного переключения мемристоров на их основе.....	247
<b><u>Е.В. Окулич, В.И. Окулич, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов.</u></b> Моделирование начального этапа кластерообразования Si при постимплантационном отжиге SiO <sub>2</sub> .....	251

<b>С.К. Павлов, Ф.В. Конусов, А.Л. Лаук, Р.М. Гадиров, В.А. Тарбоков, Г.Е. Ремнёв.</b> Влияние короткоимпульсного ионного облучения на оптические свойства Al-Si-N покрытий .....	255
<b>О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров, Д.А. Кирпиченко, У.В. Юрина.</b> Радиационное влияние облучения 50 кэВ электронами на структуру кварца...	259
<b>А.В. Проказников, В.А. Папорков, В.А. Чириков.</b> Особенности магнитооптического отклика наноструктур, сформированных в различных режимах ионной обработки поверхности .....	263
<b>Р.В. Селюков, М.О. Изюмов, В.В. Наумов, Л.А. Мазалецкий.</b> Изменения текстуры пленок Ti при ионно-плазменной обработке .....	267
<b>А.П. Солоницына, Е.А. Макаревская, Д.А. Новиков, В.М. Микушкин.</b> Диффузия мышьяка в оксиде GaAs, облучённом ионами Ar <sup>+</sup> .....	271
<b>О.А. Soltanovich, S.V. Koveshnikov, A.V. Kovalchuk, S.Yu. Shapoval.</b> Impact of ECR hydrogen plasma treatment on the properties of silicon oxide and silicon nitride dielectric films.....	275
<b>О.А. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, S.M. Novikov, N.V. Doroshina, V.V. Sychev, D.E. Tatarin, M.S. Mironov, A.V. Arsenin, V.S. Volkov.</b> High stable silver nanoparticles for sensing applications from dual magnetron ion-stimulated deposition.....	277
<b>А.А. Сычева, Е.Н. Воронина.</b> Воздействие легких и тяжелых ионов инертных газов низких энергий на нанопористые материалы.....	281
<b>А.Д. Сытченко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев.</b> Структура и свойства покрытий Ta-Si-N, полученных при различном соотношении Ar/N <sub>2</sub> .....	285
<b>С.В. Томилиц, В.Н. Бержанский, А.Н. Шапошников, А.А. Федоренко, О.А. Томилина.</b> Ионно-стимулированная диффузия на интерфейсе «плёнка-подложка» при ионном распылении поверхности плёнки .....	288
<b>Б.Е. Умирзаков, Д.А. Ташмухамедова, Ё.С. Эргашов, А.К. Ташатов, Н.М. Мустафоева, З.З. Камолов.</b> Параметры энергетических зон и оптические свойства наноразмерных структур MeSi <sub>2</sub> /Si (111).....	292
<b>И.А. Zavidovskiy, O.A. Streletskiy, O.Yu. Nishchak, A.V. Pavlikov, N.F. Savchenko.</b> Ion assistance influence on the structure of a-C:Ag films deposited by pulse-plasma deposition technique.....	296



