

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 9, 2020

Кинетика эволюции структуры диффузионных фильтров-мембран системы Pd–Y после гидрирования <i>О. В. Акимова, А. А. Велигжанин, Р. Д. Светогоров</i>	3
Влияние шероховатости поверхности подложек на стабильность параметров тонкопленочных резистивных элементов <i>В. Е. Сергеев, В. М. Воротынцев, Т. С. Сазанова, И. В. Воротынцев, С. В. Кононов</i>	12
Исследование кремния и переходного слоя оксид титана–титан методом атомно-зондовой томографии с лазерным испарением <i>О. А. Разницын, А. А. Лукьянчук, И. А. Разницына, А. С. Шутов, А. А. Хомич, В. В. Хорошилов, А. А. Никитин, А. А. Алеев, С. В. Рогожкин</i>	20
Учет неровности поверхности при электронно-зондовом энергодисперсионном анализе материалов в виде порошков <i>Д. Э. Пухов, А. А. Лантева</i>	28
Температурная зависимость накопления дейтерия и гелия в W и Ta-покрытиях в процессе облучения ионами D ⁺ или He ⁺ <i>В. В. Бобков, Л. П. Тищенко, Ю. И. Ковтуненко, А. Б. Цапенко, А. А. Скрипник, Л. А. Гамаюнова</i>	39
Формирование микротрещин на поверхности стекла, облученного протонами с энергией 30 кэВ <i>Р. Х. Хасаншин, Л. С. Новиков, Д. А. Применко</i>	47
Атомно-силовая микроскопия и электрические свойства монокристаллических пленок висмута <i>В. М. Грабов, В. А. Гергега, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. В. Старицын, А. В. Суслов, М. В. Суслов</i>	55
Определение плоскости фокусировки пучка в РЭМ по зависимости контраста сигнала от потенциала фокусирующего электрода <i>В. В. Казьмирук, И. Г. Курганов, А. А. Подкопаев, Т. Н. Савицкая</i>	61
Влияние расходимости пучка релятивистских электронов на выход коллимированного дифрагированного переходного излучения, возбуждаемого ими в монокристаллической мишени <i>С. В. Блажевич, М. В. Бронникова, А. В. Носков</i>	66
Водородопроницаемость и адгезия покрытий TiN/Ti на сплаве Zr–1% Nb, полученных вакуумными ионно-плазменными методами <i>Ле Чжан, Н. Н. Никитенков, В. С. Сыпченко, О. С. Корнева, Е. Б. Кашкаров, Яомин Ван</i>	73
Эволюция профиля Si наноструктур при распылении в аргоновой плазме ВЧИ разряда <i>А. С. Шумилов, И. И. Амиров</i>	80
Структура и электроэрозийная стойкость электровзрывного напыления покрытия системы ZnO–Ag <i>Д. А. Романов, С. В. Московский, В. Е. Громов, К. В. Соснин, А. Д. Филяков</i>	89
Поверхностные свойства нанокристаллических пленок SnO _{2-x} с добавками Yb и Sb, предназначенных для резистивных газовых сенсоров <i>А. М. Гуляев, О. Б. Сарач, А. Д. Баринев, Ю. В. Ануфриев, В. А. Котов</i>	97
Исследование аморфизации кремния ионами галлия на основе сопоставления расчетных и экспериментальных электронно-микроскопических изображений <i>А. В. Румянцев, А. С. Приходько, Н. И. Боргардт</i>	103
Зернограничная диффузия и поверхностная энергия в твердых растворах Ag–Cu <i>А. Х. Хайруллин, С. Н. Жевненко</i>	109

Contents

No. 9, 2020

Kinetics of Evolution of Structure of Diffusion Filters-Membranes of Pd–Y System after Hydrogenation <i>O. V. Akimova, A. A. Veligzhanin, R. D. Svetogorov</i>	3
Effect of Support Surface Roughnesses on Parameter Stability of Thin-Film Resistive Elements <i>V. E. Sergeev, V. M. Vorotyntsev, T. S. Sazanova, I. V. Vorotyntsev, S. V. Kononov</i>	12
Study of Silicon and of Transition Layer between Titanium and Titanium Oxide by Laser-Assisted Atom Probe Tomography <i>O. A. Raznitsyn, A. A. Lukyanchuk, I. A. Raznitsyna, A. S. Shutov, A. A. Khomich, V. V. Khoroshilov, A. A. Nikitin, A. A. Aleev, S. V. Rogozhkin</i>	20
Accounting of Surface Roughness in Electron Probe Energy-Dispersive Analysis of Powder Materials <i>D. E. Pukhov, A. A. Lapteva</i>	28
Temperature Dependence of Deuterium and Helium Retention in W and Ta Coatings during D ⁺ or He ⁺ Ions Irradiation <i>V. V. Bobkov, L. P. Tishchenko, Yu. I. Kovtunencko, A. B. Tsapenko, A. A. Skrypnik, L. A. Gamayunova</i>	39
Formation of Microcracks on the Surface of a Glass Irradiated with 30 keV Protons <i>R. H. Khasanshin, L. S. Novikov, D. A. Primenko</i>	47
The Atomic-Force Microscopy and Electrical Properties of Single-Crystal Bismuth Films <i>V. M. Grabov, V. A. Gerega, E. V. Demidov, V. A. Komarov, M. V. Starytsin, A. V. Suslov, M. V. Suslov</i>	55
Determination of the Beam Focus Plane in Dependence Signal Contrast on Potential of Focusing Electrode in the SEM <i>V. V. Kazmiruk, I. G. Kurganov, A. A. Podkopaev, T. N. Savitskaya</i>	61
Influence of the Divergence of the Relativistic Electron Beam on Diffracted Transition Radiation Exited by Them in Monocrystalline Target <i>S. V. Blazhevich, M. V. Bronnikova, A. V. Noskov</i>	66
Hydrogen Permeability and Adhesion of TiN/Ti Coatings on Zr–1% Nb Alloy Produced by Vacuum Ion-Plasma Methods <i>Le Zhang, N. N. Nikitenkov, V. S. Sypchenko, O. S. Korneva, E. B. Kashkarov, Yaomin Wang</i>	73
Profile Evolution of Silicon Nanostructures in Argon Plasma Sputtering <i>A. S. Shumilov, I. I. Amirov</i>	80
Structure and Electroerosion Resistance of Electro Explosion Spraying of the Coating of the ZnO–Ag System <i>D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, V. E. Gromov, K. V. Sosnin, A. D. Filyakov</i>	89
Surface Properties of Nanocrystalline SnO _{2–x} Thin Films with Yb and Sb Additives for Resistive Gas Sensors <i>A. M. Guljaev, O. B. Sarach, A. D. Barinov, Yu. V. Anufriev, V. A. Kotov</i>	97
Study of Gallium Induced Silicon Amorphization by Matching of Experimental and Simulated Electron Microscopy Images <i>A. V. Rumyantsev, A. S. Prikhodko, N. I. Borgardt</i>	103
Grain Boundary Diffusion and Surface Energy in Ag–Cu Solid Solutions <i>A. K. Khairullin, S. N. Zhevnenko</i>	109

УДК 538.91

КИНЕТИКА ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРОВ-МЕМБРАН СИСТЕМЫ Pd–Y ПОСЛЕ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2020 г. О. В. Акимова^{а, *}, А. А. Велигжанин^б, Р. Д. Светогоров^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^бНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: akimova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Выполнено комплексное исследование релаксационных процессов структуры, фазового состава и особенностей топологии поверхности диффузионных фильтров-мембран сплава Pd_{0,93}Y_{0,07} после гидрирования. Показано различие в развитии дефектов в результате их взаимодействия с абсорбированным водородом. Рассмотрены релаксационные процессы в двух случаях: формирования при гидрировании в одной из мембран богатой водородом β-фазы, наличия в металлическом сплаве области несмешиваемости разбавленного твердого раствора водорода (α-фазы) и гидридной β-фазы. Представлен сравнительный анализ изменений эффективного размера областей когерентного рассеяния и микродеформаций в них на начальном этапе удержания водорода в структуре сплава на основе палладия. Исследование особенностей релаксации диффузионных фильтров после гидрирования выявило значимые фазовые преобразования и изменения параметров субструктуры систем Pd–Y–H.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, водород, микродеформации, субструктура.

DOI: 10.31857/S1028096020090022

ВВЕДЕНИЕ

Водород является альтернативным источником возобновляемой энергии [1, 2], однако взрывоопасен и химически активен. Этот элемент обладает высокой проникающей способностью и диффузионной подвижностью [3–5] и при взаимодействии с металлами влияет на их многие структурно-чувствительные характеристики [4–7]. В ряде работ отмечено его влияние на степень дисперсности металлических сплавов [7, 8] и диффузионную подвижность их элементов [9, 10].

Палладию и сплавам на его основе свойственна исключительно высокая избирательная водородопроницаемость [4, 6, 10], что обусловило их востребованность в диффузионных методах получения водорода высокой степени чистоты [6, 10–12]. Добавление ряда элементов к палладию улучшает прочностные характеристики диффузионных фильтров-мембран [13]. Растворение водорода в таких сплавах – процесс экзотермический [13, 14], причем выявлена рекордная водородопроницаемость сплавов системы Pd–Y по сравнению с другими бинарными твердыми растворами на основе палладия [6, 10–12]. Предельная концентрация иттрия в области непрерывных

твердых растворов Pd–Y составляет 13 ат. % [13, 15]. Его атомный радиус превышает радиус атома палладия на 30%, что делает этот легирующий элемент исключением из правила Юм–Розери [16] и создает трудности сохранения гомогенности сплава при взаимодействии с водородом, если содержание иттрия в диффузионных фильтрах выше 10 ат. % [13].

Вышесказанное обуславливает интерес к системе Pd–Y–H как к технологически перспективной для изучения поведения водорода в металлических сплавах. В работе продолжено исследование эволюции структуры гидрированных диффузионных фильтров-мембран, начатое в [17, 18]. Цель исследования – влияние водорода на трансформацию дефектов в процессах релаксации систем Pd–Y–H [18].

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Мембраны состава Pd_{0,93}Y_{0,07} толщиной 50 мкм получены научно-исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) в высоком

вакууме электродуговой печи из палладия чистотой 99.95% и иттрия двойной дистилляции (99.98%). Подробное описание методики изготовления мембран приведено в [6]. В обеих мембранах до гидрирования определена матричная фаза, характеризующаяся гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейкой, и дополнительные (ГЦК), обедненные иттрием фазы [17]. Максимальное содержание таких дополнительных к основной фазе отмечено для областей когерентного рассеяния (ОКР) (111) – до 0.1 долей. Подробно различия исходного состояния мембран, гидрированных в установке типа Сиверта при 300°C и давлении водорода 16 атм., обусловленные гомогенизирующим отжигом одной из них, показаны в [17]. После гидрирования релаксация мембран проходила при комнатной температуре и внешнем атмосферном давлении (в нормальных условиях). Рентгенографическое исследование изменений структурного состояния мембран в процессе релаксации после гидрирования выполнено на уникальном оборудовании станции “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения [19]. Условия получения дифракционной картины достаточно подробно описаны в [17]. Исследования микроструктуры и топологии поверхности мембран проведены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения Supra MSU 40-30-87 с системой микроанализа INCA (Германия). Изображения поверхности мембран были получены в режиме детектирования как вторичных, так и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ с разрешением от 20 нм до 20 нм.

Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (I) от двойного угла дифракции (2θ) получены по двумерным картинам дифракции с использованием программного обеспечения Dionis [20]. Рентгеновские данные анализировали согласно кинематической теории дифракции [21]. Проведен анализ изменения углового положения дифракционных пиков в процессе релаксации гидрированного сплава, их интенсивности и физического размытия. По угловым положениям дифракционных максимумов рассчитывали параметры элементарных ячеек a фаз, и по их изменению Δa по сравнению с негидрированным состоянием [17] определено содержание водорода в кристаллической решетке сплава по формуле [4]:

$$n_H/n_M = 4.22\Delta a_{hkl}. \quad (1)$$

Анализ физического размытия дифракционных рефлексов выявил различия в изменении дефектных подсистем мембран при взаимодействии с водородом. Профили дифракционных отражений достаточно хорошо описываются функцией Гаусса. Соотношение между физическим уширением дифракционного пика (β_{hkl}),

размерами ОКР (D_{hkl}) и микродеформациями (ϵ_{hkl}) в них определяет формула:

$$(\beta_{hkl})^2 = \left(\frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \right)^2 + 16(\epsilon_{hkl})^2 \operatorname{tg}^2 \theta. \quad (2)$$

С целью разделения вкладов в уширение дифракционных пиков эффективных размеров ОКР (hkl) и микроискажений применяли графический метод Вильямсона–Холла [21], а именно, строили зависимости $(\beta_{hkl})^2 \cos^2 \theta_{hkl}$ от $\sin^2 \theta_{hkl}$. Это позволило оценить изменения параметров микроструктуры D_{hkl} и ϵ_{hkl} сплава на начальном этапе релаксации (до 3100 ч) после гидрирования. При определении D_{hkl} и ϵ_{hkl} использовали величины физического размытия отражений двух порядков от одной системы плоскостей, чтобы избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров ОКР (hkl) и анизотропией величин микродеформаций в них. Измеренные интенсивности дифракционных максимумов нормировали на теоретически рассчитанную величину [22] для получения значений приведенной (нормированной) интенсивности. Далее речь будет идти только о нормированных интенсивностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ эволюции структуры гидридной β -фазы

Рассмотрение изменений структурно-фазового состояния диффузионных фильтров-мембран при гидрировании из газовой среды и последующей релаксации начнем с мембраны I , в которой в результате окклюдирования водорода сформировались малые области гидридных основной и дополнительной β -фаз [18]. Временные интервалы, определяющие четыре состояния релаксации мембран, далее пронумерованы (1–4) и для мембраны I соответствуют 200, 400, 900 и 1240 ч релаксации (табл. 1).

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения поверхности мембраны до гидрирования и после 2880 ч релаксации после гидрирования. Изображения получены в режиме детектирования вторичных электронов. До гидрирования границы зерен слабо различимы на поверхности мембраны (рис. 1а), наблюдается дисперсность структуры. После гидрирования и релаксации сплава при комнатной температуре в течение 2880 ч выявлены большие деформации поверхности по границам зерен (рис. 1б). Локальные участки флексинга и укрупнение микротрещин по границам зерен указывают на разрушительное для сплава взаимодействие водорода с дефектами кристаллической решетки приграничных областей зерен.

На рис. 2а показано изменение параметра элементарной ячейки основной фазы при релакса-

Таблица 1. Средневзвешенные параметры решеток фаз и содержание водорода

Состояние (время релаксации, ч)	$a_0, \text{Å}$ (осн. фаза) ($\pm 0.0009 \text{ Å}$)	$a_0, \text{Å}$ (доп. фаза) ($\pm 0.0014 \text{ Å}$)	$n_{\text{H}}/n_{\text{M}}$ (осн. фаза) (± 0.01)	$n_{\text{H}}/n_{\text{M}}$ (доп. фаза) (± 0.02)
1 ₍₂₀₀₎	4.0198	4.0531	0.30	0.44
2 ₍₄₀₀₎	4.0158	4.0569	0.28	0.45
3 ₍₉₀₀₎	4.0179	4.0415	0.29	0.39
4 ₍₁₂₄₀₎	4.0135	4.0452	0.27	0.40

ции мембраны, а на рис. 2б – параметра элементарной ячейки дополнительной фазы, более насыщенной водородом [18]. Данные приведены в едином масштабе, погрешности определения параметра элементарной ячейки основной фазы укладываются в размеры символов. В течение 1240 ч начального этапа наблюдения за кинетикой развития релаксационных структурных изменений параметр решетки для ОКР(100) обеих фаз превышает величины параметров ОКР(hkl) (рис. 2а, 2б), что свидетельствует об анизотропном искажении решетки сплава при релаксации. Также наблюдаются более значительные деформационные изменения решетки дополнительной фазы в зависимости от кристаллографического направления. По всей видимости, более существенные релаксационные процессы в случае дополнительной фазы (рис. 2б) обусловлены большими внутренними напряжениями в ее кристаллической решетке и в областях, приграничных с матричной фазой. До гидрирования параметр элементарной ячейки дополнительной фазы был меньше по сравнению с основной [17], что указывало на обеднение иттрием – до 2 ат. % либо несколько меньше в случае обогащения фазы вакансиями. Влияние этих факторов взаимообусловленное, поэтому их нельзя разделить при рентгеноструктурном анализе.

Формирование малых областей, обедненных иттрием, когерентно связанных с основной фазой, создает упругие напряжения в сплаве и повышает концентрацию вакансий [23, 24]. Повышенная концентрация вакансий и упругие напряжения в кристаллической решетке способствуют взаимодействию с водородом, что подтверждают результаты эксперимента (рис. 2а, 2б). Взаимодействие водорода с подсистемой дефектов сплава отразилось и в большем уменьшении физического размытия отражений в процессе релаксации в случае ОКР(100) обеих фаз (рис. 2в, 2г). В случае основной фазы в процессе релаксации сплава сохраняется большее физическое размытие отражений от ОКР(100) по сравнению с ОКР(110), ОКР(311), ОКР(111) (рис. 2в), что было отмечено и для исходного состояния мембраны [17].

Подобный результат свидетельствует о преобладающем влиянии винтовых дислокаций на процессы взаимодействия сплава с водородом.

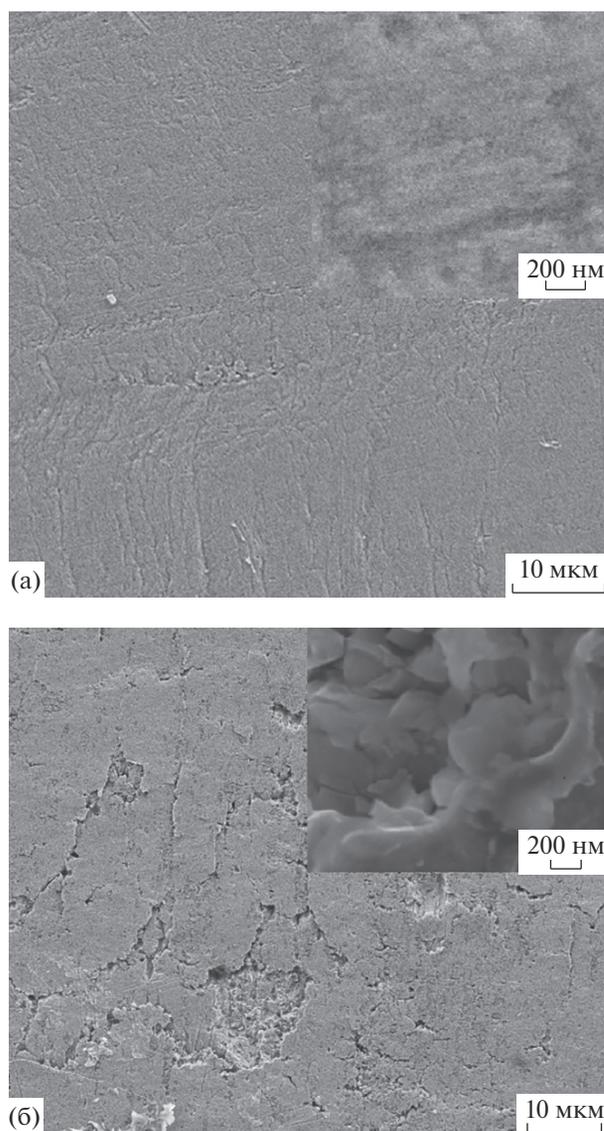


Рис. 1. Морфология поверхности фольги I: а – до гидрирования; б – после гидрирования и 2880 ч релаксации. На вставках – увеличенные изображения микроструктуры поверхности ($\times 50000$).

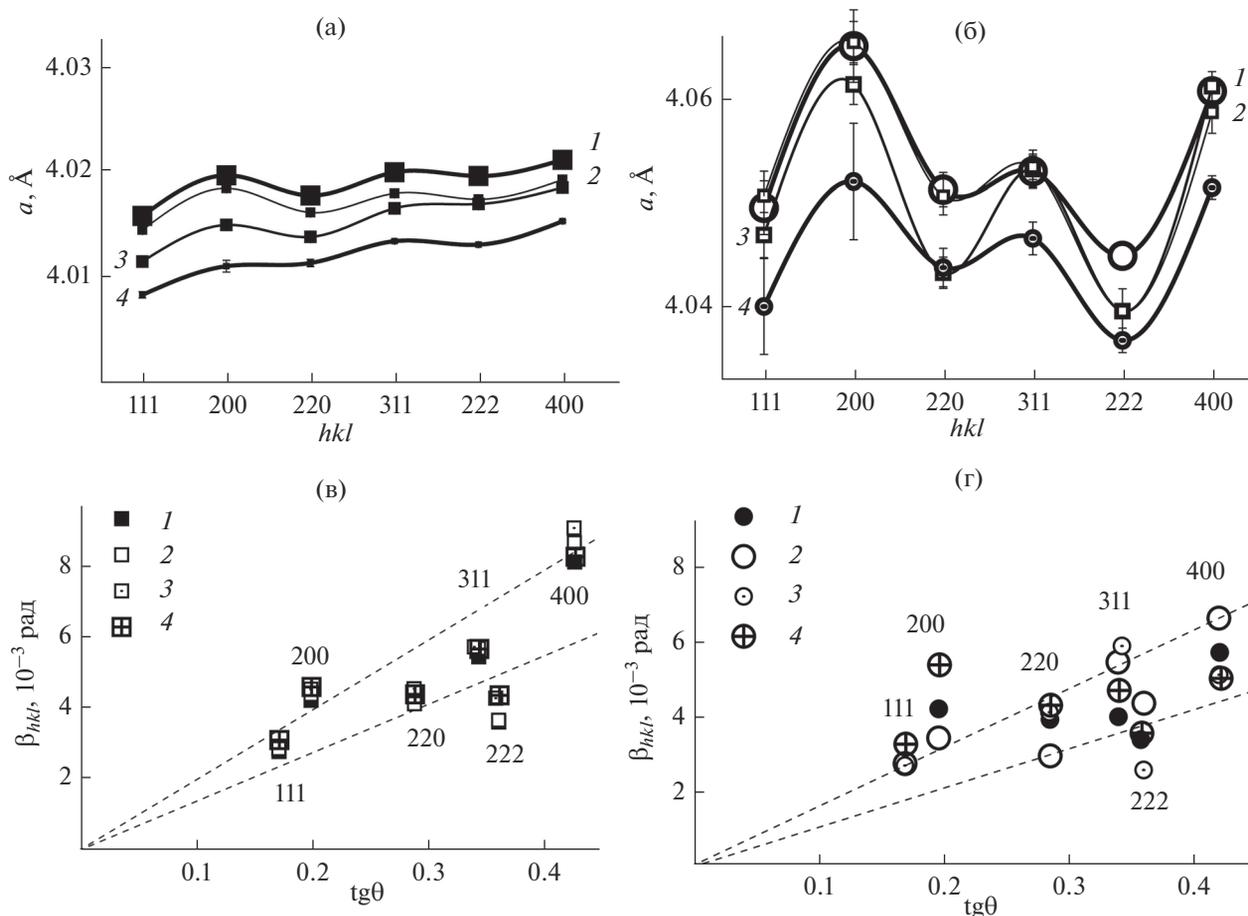


Рис. 2. Зависимость параметра решетки a от индексов дифракционных отражений для основной (а) и дополнительной (б) фаз и зависимость интегрального уширения дифракционных максимумов β_{hkl} от тангенса угла дифракции для основной (в) и дополнительной (г) фаз при временах релаксации после гидрирования: 1 – 200; 2 – 400; 3 – 900; 4 – 1240 ч.

Линейная пропорциональность величины β_{hkl} тангенсу угла дифракции, означающая преобладающее влияние микродеформаций [21], также выявлена только для физического размыва дифракционных максимумов основной фазы ОКР(100). В случае дополнительной фазы значительное уширение отражений первых порядков ОКР(100) и ОКР(111) по сравнению с дальними порядками возрастает после 400 ч наблюдения (рис. 2г), причем это возрастание больше выражено для ОКР(100). Подобное увеличение физического размыва отражений первых порядков свидетельствует о возрастающем влиянии дисперсности кристаллитов в процессе релаксации структуры. Рис. 3а, где показаны большие эффективные размеры ОКР(100) по сравнению с ОКР(111), подтверждает сделанные выводы и факт неоднородного распределения пластической деформации по нанокристаллическому металлическому сплаву [25]. В случае дополнительной фазы это увеличение максимально (в 1.5 раза) после 400 ч релаксации сплава после гидрирования.

В случае основной фазы максимум различия эффективных размеров ОКР(100) и ОКР(111) (в 1.3 раза) наблюдаем для состояния 3 (900 ч релаксации). По мере релаксации сплава его дисперсность возрастает – эффективные размеры ОКР(100) и ОКР(111) уменьшаются и сближаются (состояние 4). Аналогичные процессы при самоорганизации системы после гидрирования выявлены и для микродеформаций кристаллитов (рис. 3б).

Незначительная текстурированность мембраны [111], наблюдаемая в [17] до гидрирования, возросла в результате гидрирования в основной и дополнительной фазах практически синхронно (рис. 3а, 3б) и продолжила рост до 400 ч релаксации (состояние 2). Далее уменьшение отношения нормированных интенсивностей отражений дальних порядков (I_{222}/I_{400}) для обеих фаз свидетельствует об ослаблении текстуры [111]. Это может означать разворот кристаллитов, начавшийся в обеих фазах через 400 ч после гидрирования в результате диффузионных перемещений водорода.

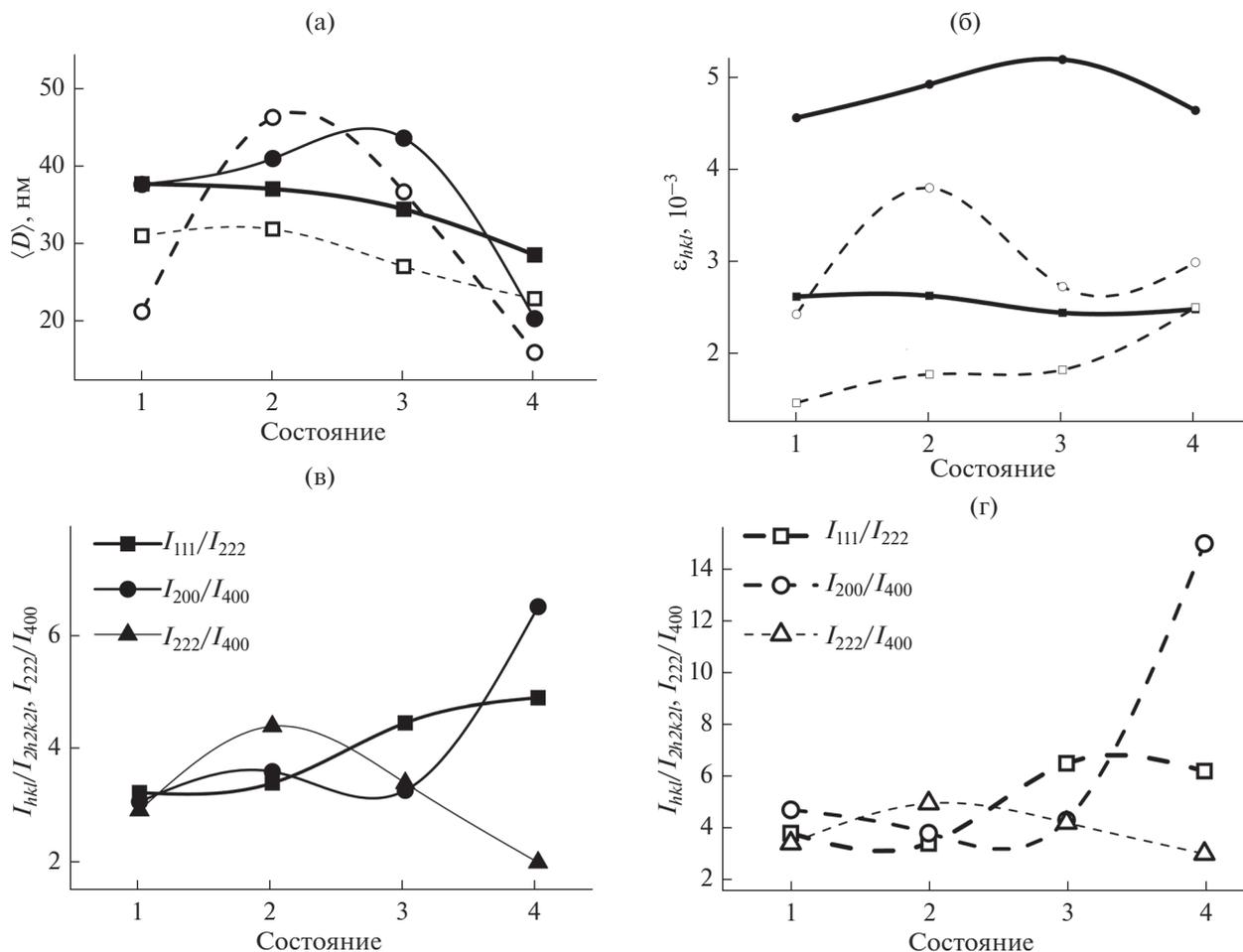


Рис. 3. Зависимость от состояния сплава: эффективных размеров $\langle D \rangle$ (а) и величин микродеформаций ε_{hkl} (б) ОКР(100) (кружки) и ОКР(111) (квадраты) основной (сплошные линии) и дополнительной (штриховые линии) фаз; (в) соотношения величин нормированных интенсивностей дифракционных максимумов основной и дополнительной (г) фаз.

да и вакансий, вероятнее всего, на границы зерен. Одновременно с ослаблением текстуры наблюдается рост интенсивности отражений первого порядка от ОКР(111) основной и дополнительной фаз (рис. 3а, 3б), что указывает на усиление роли дефектов первого класса (вакансий, микропор, дислокационных петель малого радиуса, зародышей новой фазы) [21, 23] спустя 400 ч релаксации после гидрирования. В случае ОКР(100) основной и дополнительной фаз роль таких дефектов усиливается, что обусловлено релаксационным эффектом упругих напряжений в кристаллической решетке спустя 900 ч после гидрирования. Вышесказанное позволяет определить временной промежуток в 400 ч после гидрирования в качестве периода устойчивого удержания водорода решетками обеих фаз мембраны I . Далее начинаются преобразования подсистемы дефектов, свидетельствующие о кооперативных перемещениях атомов водорода, вакансий и дислокаций.

Определенные согласно рентгенографическим данным средневзвешенные параметры ячеек фаз позволили установить (табл. 1), что через 200 ч релаксации после гидрирования в основной фазе фольги содержание водорода порядка 0.30 относительно атомов металлов, а в дополнительной — 0.44. Поскольку максимальная погрешность определения содержания водорода по параметру ячейки сплава составляет 3%, полученные данные о содержании водорода в сплаве обозначают, что в течение начальных 400 ч релаксации основная и дополнительная фазы стремятся удержать водород. Для состояния 2 выявлено равное количество водорода (0.02), покинувшее решетку основной фазы и поступившее в дополнительную. А вот для состояния 3 (900 ч релаксации) наблюдаем уменьшение “возврата” водорода из дополнительной фазы в основную при уменьшении содержания водорода в дополнительной фазе. В течение последующих 340 ч система стремится к

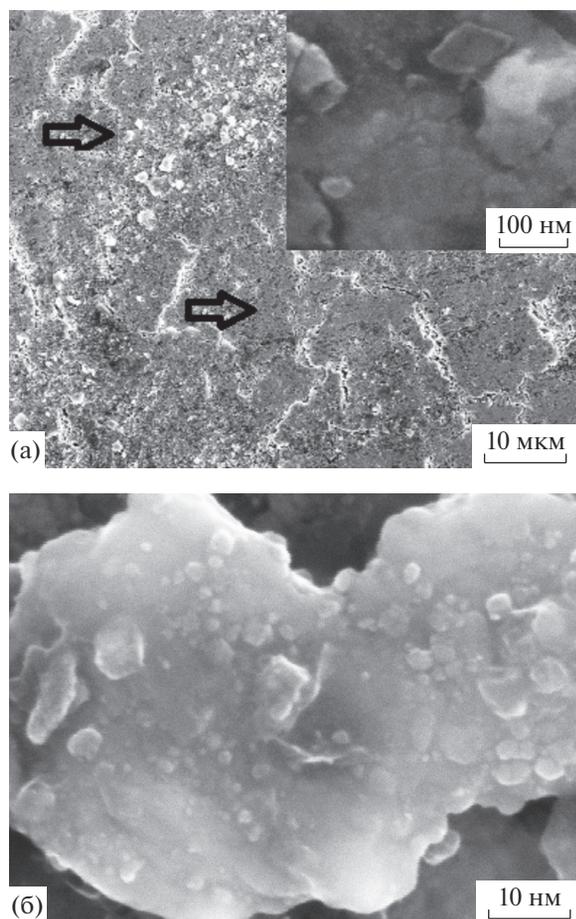


Рис. 4. Морфология поверхности гидрированной мембраны 2 для времени релаксации 3600 ч (на вставке – высокодисперсная ячеистая субструктура внутренней области одного из зерен) (а) и увеличенное изображение области ($\beta + \alpha$) этой поверхности (б).

“возврату” водорода в дополнительную фазу. “Колебательные” изменения параметров элементарных ячеек фаз определены в течение 1240 ч и выявляют диффузионные процессы между кристаллитами фаз при постепенном оттоке водорода на границы зерен либо к поверхности мембраны и десорбции. Далее рассмотрим эволюцию структуры мембраны 2 в процессе ее дегазации при комнатной температуре и давлении.

Анализ эволюции области несмешиваемости разбавленного твердого раствора водорода в металлической решетке сплава и гидридной фазы

РЭМ-изображения поверхности исходного состояния мембраны 2, приведенные в [17], выявляют равноосную, по сравнению с рассмотренной выше субструктурой мембраны 1, форму кристаллитов сплава в случае гомогенизирующего отжига (рис. 1а). Морфология поверхности мембраны 2 для 3600 ч релаксации после гидрирова-

ния показана на рис. 4. Неоднородный сложный контраст выявляет высокий уровень внутренних напряжений в материале. Видны микротрещины по границам зерен (рис. 4а, указаны стрелками). Высокодисперсная ячеистая субструктура внутренней области одного из зерен показана в увеличенном масштабе на рис. 4а, на рис. 4б – морфология области ($\beta + \alpha$) с высокоугловыми границами. Наблюдаются равноосные и пластинчатые выделения α -фазы с развитой дислокационной структурой и процессы рекристаллизации. Возникновение областей высокоугловых границ блоков в обеих мембранах и микротрещин на этих границах (рис. 1б, 4а) свидетельствует о значительной пластической деформации поверхности мембран в процессах гидрирования. Но деформации поверхности в случае нахождения гидрированного сплава в двухфазной области кардинально отличаются от деформаций, выявленных для поверхности мембраны 1. Эти результаты весьма важны, если учесть, что возможность формирования самой области ($\beta + \alpha$) в сплаве $\text{Pd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}$ установлена впервые [18].

Флекинг не свойственен поверхности мембраны 2, что можно объяснить различиями начальных структурных состояний мембран. Более разнородная форма кристаллитов мембраны 1 обусловила значительные деформационные напряжения в приграничных областях зерен при распределении диффузионных потоков водорода, что спровоцировало разрывной механизм отслаивания чешуек на поверхности мембраны (рис. 1б).

Зависимость объемного содержания β -фазы в мембране 2 (рис. 5а) от кристаллографического направления в решетке сплава, соотношения нормированных интенсивностей (рис. 5б) и флуктуации уширения дифракционных максимумов фаз (рис. 5в, 5г) выявляет процессы самоорганизации структуры в течение 3100 ч после гидрирования. Наибольшая интенсивность фазовых преобразований выявлена в течение первых 2000 ч после гидрирования (рис. 5а). Для состояния 1 (24 ч релаксации) определена большая неравномерность распределения водорода в структуре сплава по сравнению с другими состояниями мембраны.

В ОКР(111) доля β -фазы составляет 97% в этом состоянии, что является наибольшей ее концентрацией. В ОКР(110) в этом же состоянии сплава доля β -фазы наименьшая и составляет 89% (рис. 5а). В течение 3100 ч релаксации идут процессы перераспределения водорода и уменьшения дилатации решетки фазы (состояния 2–4). Возрастание отношения интенсивностей I_{222}/I_{400} для β -фазы (рис. 5б), усиливающееся после 2000 ч релаксации, свидетельствует об идущем развороте кристаллитов в направлении [111]. Величины

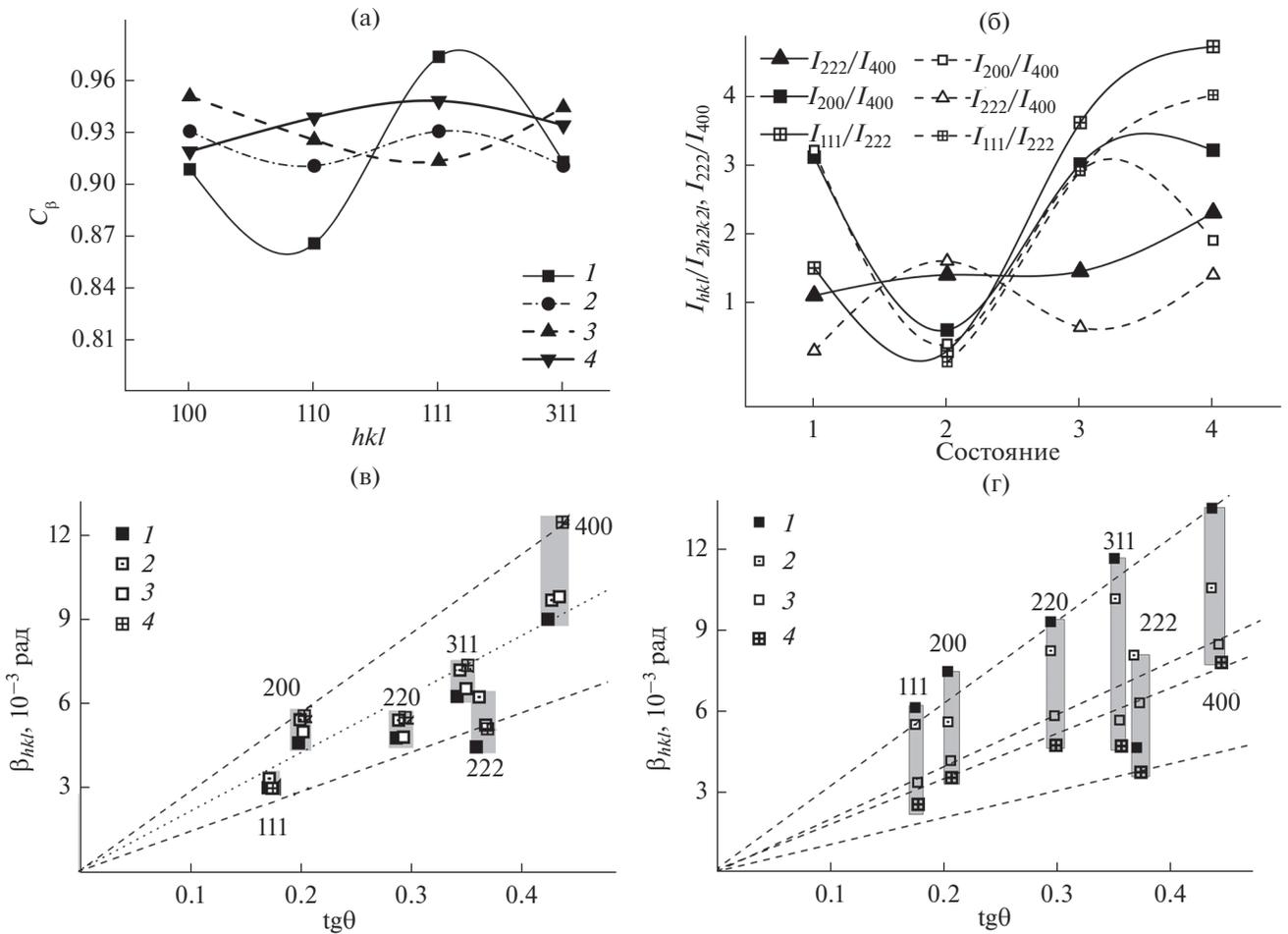


Рис. 5. Зависимость концентрации C_β -фазы от индексов дифракционных отражений (а) при временах релаксации после гидрирования: 1 – 24; 2 – 400; 3 – 2000; 4 – 3100 ч. Зависимость отношения величин нормированных интенсивностей отражений от ОКР(100) и ОКР(111) от состояния релаксации (б). Зависимость физического размытия β_{hkl} дифракционных максимумов β -фазы (в) и α -фазы (г) от состояния релаксации сплава (1–4) после гидрирования.

I_{200}/I_{400} и I_{111}/I_{222} в течение начальных 400 ч релаксации мембраны уменьшаются в β - и α -фазах, что свидетельствует об ослаблении влияния дефектов первого класса. При дальнейшей релаксации их влияние возрастает. Наиболее сильно, в четыре раза, оно возрастает в случае ОКР(111).

Описанные процессы подтверждает характер изменений физического уширения дифракционных отражений β - и α -фаз. В β -фазе (рис. 5в) наблюдается небольшое увеличение физического уширения максимумов ОКР(111) в течение первых 360 ч релаксации сплава. Далее уширение становится таким же, как в состоянии 1 (24 ч релаксации). В случае ОКР(100) наблюдается непрерывный рост уширения максимумов в течение 3100 ч релаксации сплава, значительный на этапе от 2000 до 3100 ч релаксации. Для ОКР(100) и ОКР(111) сохраняется линейная зависимость уширения от тангенса угла дифракции. Полученный результат отражает общую тенденцию про-

цессов в мембране 1, а именно развитие подсистемы дефектов в упруго мягком [21] направлении [100]. В случае α -фазы наблюдается уменьшение уширения дифракционных отражений для всех ОКР на протяжении всех 3100 ч релаксации сплава (рис. 5г).

Противофазные изменения эффективных размеров ОКР(100) и ОКР(111) β -фазы и микродеформаций в них при релаксации от 24 ч (состояние 1) до 2000 ч (состояние 3) выявили диффузионное перемещение атомов водорода между ОКР(100) и ОКР(111) β -фазы и возможное поступление его и в ОКР(100), и ОКР(111) α -фазы (рис. 6). Существенное увеличение эффективного размера ОКР(hkl) α -фазы в течение 2000 ч (рис. 6а) свидетельствует о том, что помимо прихода водорода из ОКР(hkl) β -фазы возможны кооперативные процессы перемещения водорода из приграничных областей кристаллитов α -фазы во внутренние при уходе вакансий из этой фазы.

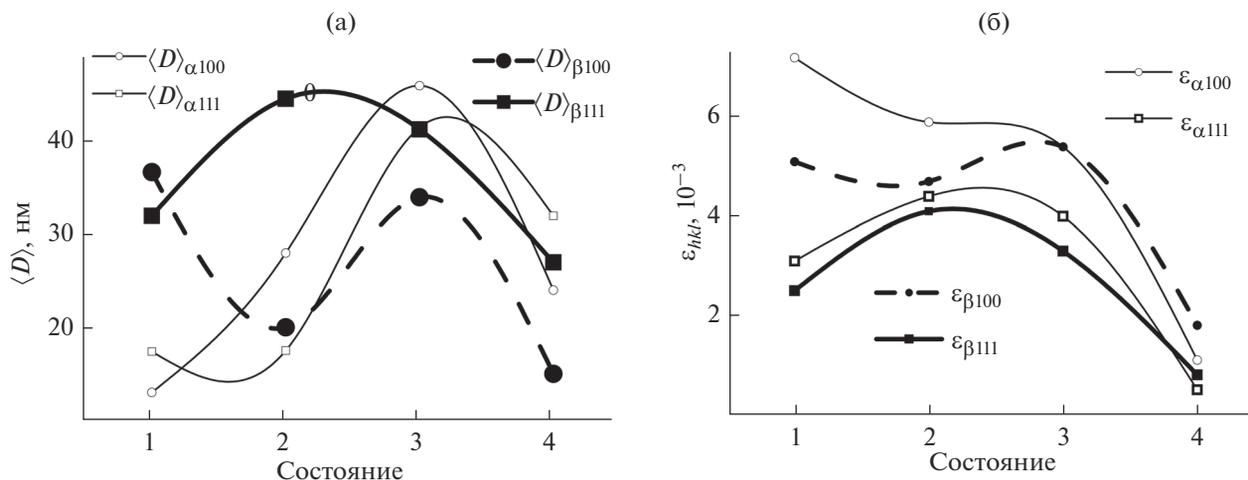


Рис. 6. Зависимость эффективных размеров $\langle D \rangle$ (а) и величины микродеформаций ε_{hkl} (б) ОКР(100) и ОКР(111) α - и β -фаз.

Одновременное уменьшение эффективных размеров ОКР(100) и ОКР(111) в обеих фазах начиная с 2000 ч релаксации (состояние 3) указывает на начало ухода водорода из структуры (рис. 6а), сопровождаемого уменьшением микродеформаций в блоках (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование изменений структурного состояния диффузионных фильтров-мембран на начальном этапе их релаксации после гидрирования. Релаксация мембран проходила при комнатной температуре и атмосферном давлении. Эволюция соединений Pd–Y–H с исходно различными подсистемами дефектов рассмотрена на основе анализа данных РЭМ поверхности и рентгенографического исследования с использованием синхротронного излучения.

Для мембраны, в которой в результате гидрирования сформировалась исключительно «богатая водородом» β -фаза, методами рентгеновской дифракции определено, что наиболее значительные структурные изменения происходят в ОКР(100). Выявлено устойчивое удержание абсорбированного сплавом водорода в течение 900 ч, начало процесса изменений подсистемы дефектов отмечено после 400 ч релаксации.

На поверхности мембраны выявлены области декогезии, возможная причина которых – неравноосность кристаллитов металлической системы, не подверженной гомогенизирующему отжигу перед гидрированием, и значительные деформационные процессы, обусловленные окклюдируемым водородом.

Для мембраны, в которой после гидрирования сформировалась двухфазная область ($\beta + \alpha$), релаксационные процессы в структуре наиболее сильно влияют на фазовые превращения в направлении $\langle 111 \rangle$. Отмечено одновременное протекание процессов деформации и рекристаллизации. Процесс самопроизвольного выделения водорода из структуры начинается спустя 2000 ч после гидрирования мембраны.

Проведенные исследования выявили различия в эволюции структуры гидрированных мембран, которые влияют на функциональные свойства мембран, в том числе и на способность сплава к выполнению функции промежуточного накопителя водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) за предоставление образцов для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiller C., Schmidt P., Michalski J.* Storage of Renewable Electricity through Hydrogen Production // World Renewable Energy Congress-2011. Linköping, Sweden, 2011. P. 4202.
2. *Tereshchuk V.S.* // Russ. Engin. Res. 2011. V. 31. № 12. P. 1205.
3. *Minara M., Araki H., Mizuno M. et al.* // JPS Conf. Proc. 2018. V. 21. P. 011031.
4. *Алефельд Г., Фелькл И.* Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
5. *Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П.* Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.

6. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // *Platinum Metals Rev.* 2011. V. 55. Iss. 1. P. 3.
7. *Никитенков Н.Н., Кудрявцева Е.Н., Чернов И.П. и др.* // *Изв. Томск. политех. ун-та.* 2008. Т. 313. № 2. С. 105.
8. *Акимова О.В., Щетинин И. В.* // *Физика металлов и металловедение.* 2016. Т. 117. № 11. С. 1.
9. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2014. № 1. С. 44.
10. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рощан Н.Р.* // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 2006. Т. L. № 4. С. 36.
11. *Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J. M.* // *Separation Purification Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
12. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* // *Renewable Sustainable En Rev.* 2015. V. 47. P. 540.
13. *Sakamoto Y., Kajihara K., Fukusaki Y., Flanagan T.B.* // *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* 1988. B. 159. S. 61.
14. *Wang D., Flanagan T.B.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 709. P. 633.
15. *Вол А.Е., Каган И.К.* // *Строение и свойства двойных металлических систем.* М.: Наука, 1976. Т. 3. С. 743.
16. *Юм-Розери В.* Введение в физическое металловедение. М.: Металлургия, 1965. 203 с.
17. *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* // *Физика металлов и металловедение.* 2019. Т. 120. № 10. С. 1050. <https://doi.org/10.1134/S0015323019080023>
18. *Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. и др.* // *Физика металлов и металловедение.* 2020. Т. 121. № 2. С. 172. <https://doi.org/10.31857/S0015323020020023>
19. *Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al.* // *Crystals.* 2017. V. 7. № 11. P. 325.
20. *Светогоров Р.Д.* “Dionis – Diffraction Open Integration Software”. Св. гос. регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
21. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 278 с.
22. *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* // *Физика металлов и металловедение.* 2018. Т. 119. № 9. С. 888. <https://doi.org/10.1134/S001532301809024>
23. *Кривоглаз М.А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 408 с.
24. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов М.: Наука, 1974. 193 с.
25. *Малыгин Г.А.* // *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. № 4. С. 651.

Kinetics of Evolution of Structure of Diffusion Filters-Membranes of Pd–Y System after Hydrogenation

O. V. Akimova^{1,*}, A. A. Veligzhanin², R. D. Svetogorov²

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123181 Russia*

**e-mail: akimova@physics.msu.ru*

A comprehensive study of the relaxation processes of the structure, phase composition, and surface topology of the diffusion filters-membranes of the Pd_{0.93}Y_{0.07} alloy after hydrogenation is performed. The difference in the development of defects as a result of their interaction with absorbed hydrogen is shown. Relaxation processes are considered in two cases: the formation of a hydrogen-rich β-phase in one of the membranes during hydrogenation and the presence in the metal alloy of the immiscibility region of the dilute solid solution of hydrogen (α-phase) and hydride β-phase. A comparative analysis of changes in the effective size of coherent scattering regions and micro deformations in them at the initial stage of hydrogen retention in the structure of a palladium-based alloy is presented. The study of the relaxation features of diffusion filters after hydrogenation revealed significant phase transformations and changes in the substructure parameters of the Pd–Y–H systems.

Keywords: X-ray diffraction, synchrotron radiation, hydrogen, micro deformations, substructure, palladium.

УДК 621.3.049.77

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. В. Е. Сергеев^{a, b, *}, В. М. Воротынцева^a, Т. С. Сазанова^a,
И. В. Воротынцева^a, С. В. Кононов^b

^aНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, 603950 Россия

^bФилиал «РФЯЦ-ВНИИЭФ Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова,
Нижний Новгород, 603137 Россия

*e-mail: sergeev1980sergeev@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2020 г.

В статье исследуется влияние шероховатости поверхности подложек на стабильность параметров тонкопленочных резистивных элементов. Определена шероховатость поверхности подложек методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Разработана технология получения, сглаживающего поверхность покрытия на основе тонких пленок Ta₂O₅ с аморфной когерентной структурой, применение которого уменьшает высоту микронеровностей профиля поверхности R_z до значений 12 нм и менее. Покрытие позволяет формировать на его поверхности тонкие наноразмерные пленки, снижает температурный коэффициент сопротивления ~ в два раза и повышает стабильность тонкопленочных резисторов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, микрошероховатость поверхности, тонкие наноразмерные пленки, тонкопленочные резистивные элементы.

DOI: 10.31857/S1028096020090186

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс современной микроэлектроники во многом определяется развитием тонкопленочных технологий, позволяющих создавать новые структуры с уникальными свойствами.

Состояние поверхности подложки оказывает существенное влияние на структуру наносимых пленок и параметры тонкопленочных элементов. Большая шероховатость поверхности подложки и наличие на ней микронеровностей изменяет толщину тонких пленок, тем самым вызывая локальное изменение электрофизических свойств пленок, а также снижение воспроизводимости параметров тонкопленочных элементов и их надежности. Поэтому подложки для тонкопленочных резистивных элементов должны иметь минимальную шероховатость и не должны содержать поры и трещины [1–3].

При формировании тонкопленочных резистивных пленок толщиной менее 30 нм поверхность подложек должна соответствовать как минимум 14 классу чистоты поверхности, то есть допустимая высота микронеровностей не должна

превышать 20 нм, что не всегда реализуется из-за наличия пор и царапин, которые снижают показатели шероховатости.

Целью настоящей работы является проведение исследований шероховатости поверхности подложек, оценки влияния ее на стабильность параметров тонкопленочных резистивных элементов, а также исследование способов сглаживания поверхности подложек.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследование шероховатости поверхности

В настоящее время в мировой практике не выработан единый подход к оценке шероховатости. Например, в таких странах, как США, Англия, Германия, Япония, количество параметров шероховатости значительно различается [4].

Ранее при оценке шероховатости поверхности ограничивались традиционными измерениями параметров средней арифметической шероховатости R_a и высоты неровностей профиля R_z [5].

R_a – среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины, рассчитывается по формуле [6]:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (1)$$

где l – базовая длина, n – число выбранных точек профиля на базовой длине, y – отклонение профиля от средней линии.

R_z – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти его наибольших впадин профиля в пределах базовой длины, определяется по формуле [6]:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|}{5}, \quad (2)$$

где y_{pi} – высота i -го наибольшего выступа профиля, y_{vi} – глубина i -ой наибольшей впадины профиля.

Однако традиционно контролируемые параметры шероховатости поверхности R_a и R_z не дают полной картины формы микрорельефа. Для полной оценки микрорельефа необходимо также изучение функциональных параметров, таких как, например, высота пиков R_{pk} и впадин R_{vk} , которые, в отличие от амплитудных, характеризуют рельеф в локальной области.

Для количественной оценки степени равномерности поверхности логично применять соотношение приведенных высот пиков R_{pk} и впадин R_{vk} , поскольку эти величины в одинаковой степени характеризуют отклонение профиля поверхности от базовой линии. Таким образом, можно полагать, что при приближении значения этого соотношения к 1, поверхность становится более равномерной и упорядоченной [7].

Методы контроля шероховатости поверхности можно отнести к двум группам:

1) методы, основанные на дифракции электромагнитного излучения на неоднородной границе раздела сред (оптические [8] и рентгеновские);

2) прямые методы контроля микрорельефа (механическая профилометрия, атомно-силовая (АСМ) [9] и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [10]).

Выбор метода изучения микрорельефа обычно определяется конкретными задачами исследований и обычно каждый метод дополняет друг друга. Методы, основанные на анализе рассеяния и отражения рентгеновского излучения, привлекают в настоящее время большое внимание [11] вследствие ряда неоспоримых достоинств:

1) относятся к неразрушающим методам контроля;

2) обладают высокой чувствительностью, позволяющей исследовать шероховатость сверхгладких поверхностей с высотой микронеровностей 0.1–1 нм;

3) характеризуются высокой информативностью, поскольку минимальный продольный размер регистрируемых неоднородностей по порядку величины соответствует длине волны зондирующего пучка.

Однако, в отличие от прямых измерений (профилометрия, АСМ), методы рентгеновского рассеяния являются косвенными и существенным образом основываются на использовании теории взаимодействия излучения с шероховатой поверхностью и модели поверхности. В связи с этим возникает проблема выбора адекватного теоретического приближения, позволяющего извлечь данные о шероховатостях однозначным образом [12].

Для исследования поверхности образцов в настоящей работе выбран метод АСМ из-за его высокой чувствительности и точности. В тоже время следует отметить, что применение метода АСМ для изучения микрорельефа образцов значительного размера (более десятков микрон) является затруднительным и длительным процессом. Поэтому для сопоставления результатов в работе проведены исследования шероховатости поверхности с помощью оптической микроскопии, позволяющей проводить измерения на большей площади.

Таким образом, с помощью АСМ будет детально изучена структура поверхности подложек, а с помощью оптической микроскопии получена информация о регулярности данной структуры в большем масштабе.

Исследование технологии получения сглаживающего поверхность покрытия

С целью минимизации высоты и сглаживания краев микронеровностей целесообразно нанесение грунтующего слоя из материала, обладающего хорошими диэлектрическими и адгезионными свойствами, а также однородной структурой [13].

Известно, что в качестве грунтующих материалов подложек применяют эмаль (глазурование) толщиной 25–100 мкм, монооксид кремния SiO толщиной ~1 мкм. Пленки SiO, как правило, имеют высокую напряженность и, следовательно, низкую адгезию, а на слоях глазури наблюдается цек, то есть волосяные трещины, образуемые из-за разности температурных коэффициентов линейного расширения.

Перспективным грунтовым материалом поверхности подложек является оксид тантала Ta_2O_5 , сформированный на поверхности в виде тонкой пленки. Существует большое количество методов получения пленок Ta_2O_5 , основные из них: химические методы (химическое газозольное осаждение, анодное оксидирование, золь-гель метод, атомно-слоевое осаждение) и методы вакуумного напыления (электронно-лучевое испарение, катодное распыление). В настоящей работе для получения пленок Ta_2O_5 применен метод ионно-плазменного распыления тантала [14, 15] с последующим его термическим окислением на подложке. Метод обеспечивает высокую скорость осаждения пленок, позволяет получать пленки с аморфной когерентной структурой, высокой плотностью и адгезией.

Исследование стабильности параметров резистивных элементов

Согласно общепринятым представлениям, формирование тонких пленок происходит в результате образования зародышей, роста и слияния островков. Однако на шероховатой поверхности подложек могут происходить специфические механизмы роста, не требующие начального образования зародышей. Пленки на шероховатых поверхностях характеризуются, как правило, неравномерной толщиной, значительно различающимися размерами зерен, большими межзеренными напряжениями, что существенно влияет на их температурную и временную стабильность.

Явления старения в пленках связаны с процессами фазовых, структурных и субструктурных превращений, свойственными многокомпонентным системам в активированном состоянии.

Одним из основных параметров резистора является температурный коэффициент сопротивления (ТКС), который характеризует обратимое изменение сопротивления под действием температуры или тока, протекающего через резистор.

В работе [16] установлена связь между ТКС и характеристиками стабильности: минимальному значению ТКС соответствует максимальная стабильность материала в процессе старения или термообработки. Таким образом, температурный коэффициент сопротивления является структурно-чувствительным параметром резистивной пленки, по величине которого можно прогнозировать поведение резистора на длительные сроки хранения или эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны образцы:

1) для изучения шероховатости поверхности — подложки из ситалла марки СТ 50-1 с грунтовым покрытием Ta_2O_5 и без него;

2) для оценки стабильности параметров тонкопленочных резистивных элементов — резистивные тонкопленочные элементы на основе сплава РС-3710 с удельным поверхностным сопротивлением $p_s = 1000$ Ом/квadrat с контактами ванадий—алюминий, сформированные на подложках из ситалла марки СТ 50-1 с грунтовым покрытием Ta_2O_5 и без него.

Грунтовое покрытие Ta_2O_5 представляет собой тонкие пленки, сформированные методом термического выращивания, а именно в начале методом ионно-плазменного распыления на установке УВН-75П-1 на ситалловую подложку напылялись пленки тантала, а затем пленки окислялись в муфельной электропечи в кислороде воздушной среды.

Резистивные пленки с удельным поверхностным сопротивлением $p_s = 1000$ Ом/квadrat формировались в одном вакуумном цикле напыления методом ионно-плазменного распыления на установке УВН-75П-1 при температуре 623 К. Контакты ванадий—алюминий напылялись методом магнетронного распыления на установке “Оратория-5”.

Атомно-силовая микроскопия

Исследование шероховатости поверхности подложек из ситалла проводилось методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония).

Сканирование проводили в полуконтактном режиме, в процессе реализации которого одновременно со сканированием образца кантилевер совершает вертикальные периодические колебания (в нашем случае с постоянной частотой) таким образом, чтобы в нижнем полупериоде касаться поверхности образца, а в верхнем — нет. Выбор этого режима основан на том, что он является наиболее универсальным из возможных режимов АСМ, кроме того, в отличие от контактной моды, в полуконтакте максимально устранены латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, что упрощает интерпретацию получаемых изображений [17].

Полуконтактный режим сканирования реализовывали с применением кремниевых вибрационных кантилеверов POINTPROBE FMR-20

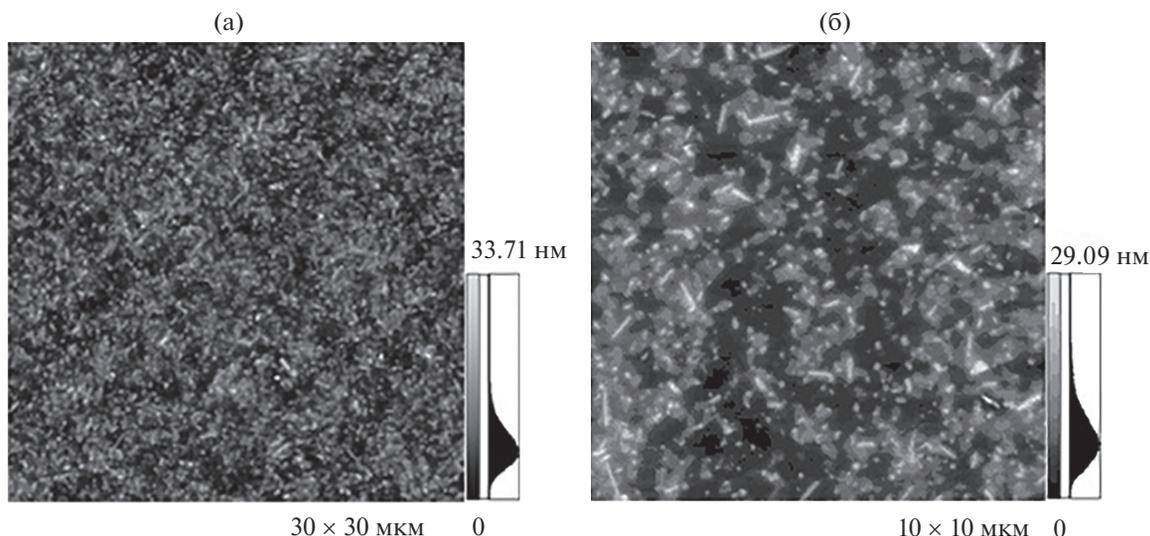


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности подложки из ситалла на областях сканирования 30×30 мкм (а) и 10×10 мкм (б).

(NanoWorld Innovative Technologies, США) с коэффициентом жесткости 1.3 Н/м и типичным радиусом кривизны острия не более 8 нм (гарантировано – не более 12 нм), высота иглы – от 10 до 15 мкм.

Обработка полученных АСМ-изображений и их количественный анализ осуществляли с помощью инструментов программного обеспечения SPM Manager ver. 4.02. Количественный анализ результатов АСМ-сканирования включал в себя анализ метрических параметров шероховатости, а именно амплитудных (средняя арифметическая шероховатость R_a и высота неровностей поверхности R_z) и функциональных (приведенные высота R_{pk} , вершины и впадины R_{vk}).

Оптическая микроскопия

Для сравнения и определения идентичности результатов измерения микрорельефа методом АСМ в работе проведены исследования шероховатости поверхностей подложек из ситалла с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500 (Polytec GmbH, Германия) со сканирующим виброметром Polytec на базе микроскопа, функционирующего по принципу лазерной интерферометрии.

Управление системой измерения проводилось при помощи программного обеспечения MSA (Polytec GmbH, Германия), а обработка полученных изображений и их количественный анализ осуществляли с помощью программы Polytec Losk Mouse (Polytec GmbH, Германия).

Измерение температурного коэффициента сопротивления

Определение температурного коэффициента сопротивления резистивной пленки проводилось путем измерения сопротивления пленки при температуре 298 ± 1 К с помощью омметра Щ-34, нагрева ее в камере тепла и холода “Brabender” до температуры 398 ± 1 К, выдержки при данной температуре в течение 30 мин и измерения сопротивления пленки с последующим расчетом величины температурного коэффициента сопротивления по формуле [18]:

$$\text{ТКС} = \frac{R_2 - R_1}{R_1 (T_2 - T_1)}, \quad (3)$$

где R_1 и R_2 – сопротивление резистора при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Выдержка при заданной температуре в течение 30 мин осуществлялась с целью исключения влияния переходных процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены АСМ-изображения поверхности подложки из ситалла без грунтующего покрытия. Согласно полученным АСМ-результатам, шероховатость подложек из ситалла в отношении R_z варьируется в интервале от 15.33 до 29.08 нм и является критичной для формирования тонких резистивных пленок.

На рис. 2, 3 представлены результаты измерения шероховатости поверхности подложки из ситалла без грунтующего покрытия, полученные с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500. Значения шероховатости подложек из

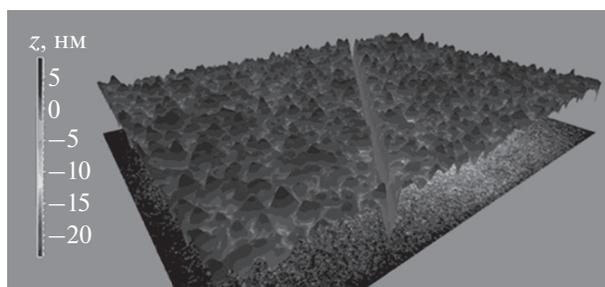


Рис. 2. Фрагмент визуализации шероховатости подложки из ситалла, полученный с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500.

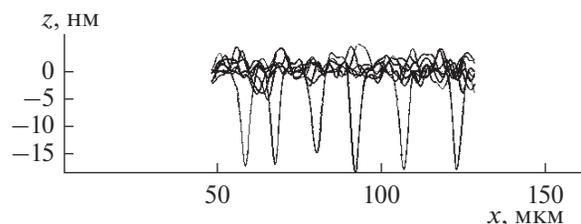


Рис. 3. Профилограмма поверхности подложки из ситалла, полученная с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500 на области сканирования 180×130 мкм.

ситалла, полученные с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500, варьируются в отношении R_z в интервале от 18.88 до 27.98 нм, что в полной мере согласуется с результатами, полученными на АСМ. Таким образом, сочетание обоих методов позволило получить достоверную и важную информацию о микрорельефе поверхности.

На рис. 4–6 приведены результаты измерений шероховатости поверхности подложки из ситалла с грунтующим слоем Ta_2O_5 . Нанесенные пленки Ta_2O_5 имеют аморфную когерентную структуру и повторяют рельеф подложки.

Результаты данных исследований показывают, что нанесенное покрытие уменьшает параметры шероховатости. Изменение характеристик шероховатости после нанесения покрытия, исследованное на основании профилограмм, обусловлено поверхностной диффузией и миграцией ато-

мов при столкновении с подложкой, которая приводит к заполнению впадин и выравниванию выступов.

В табл. 1 приведены параметры шероховатости поверхности подложек из ситалла.

Анализ значений параметров шероховатости показывает, что после нанесения покрытия параметры шероховатости изменяются следующим образом: среднее арифметическое отклонение профиля R_a уменьшается в ~ 2 раза; высота неровностей профиля по десяти точкам R_z уменьшается в ~ 2.7 раза; соотношение приведенных высот увеличивается в ~ 2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о росте равномерности поверхности образцов.

Также следует отметить, что согласно микро-реологической теории, которая заключается в том, что в процессе формирования покрытия происходит заполнение впадин шероховатости

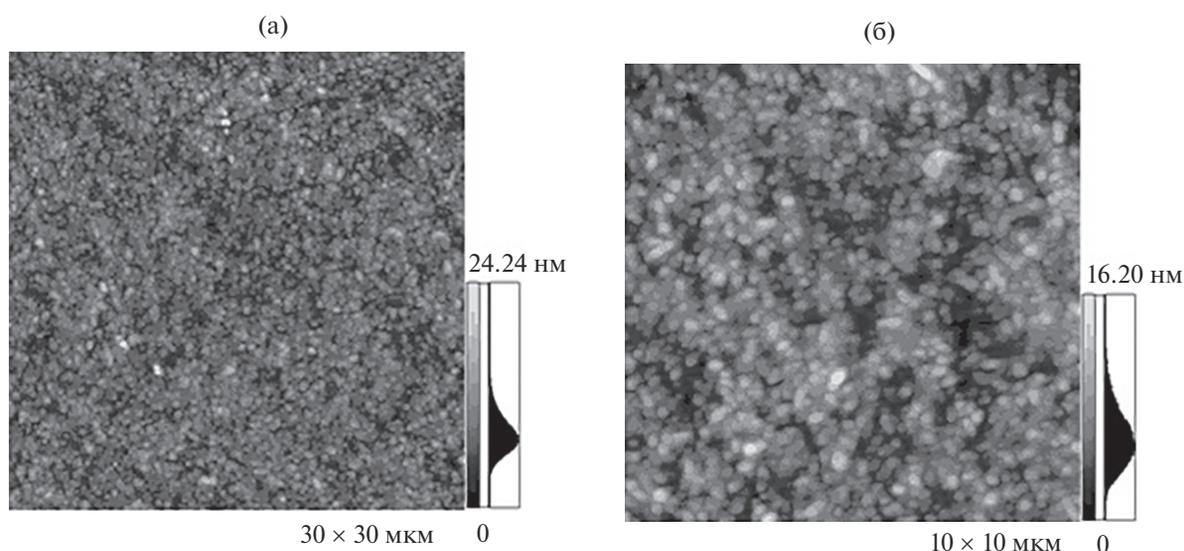


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности подложки из ситалла с грунтующим слоем Ta_2O_5 на области сканирования 30×30 мкм (а) и 10×10 мкм (б).

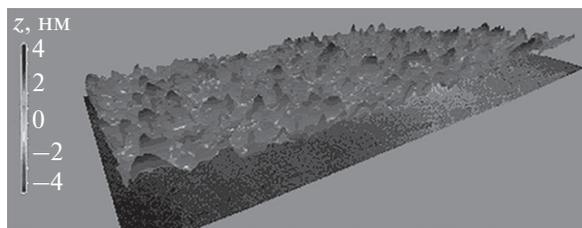


Рис. 5. Фрагмент визуализации результата измерений шероховатости подложки из ситалла с грунтующим слоем Ta_2O_5 , полученный с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500.

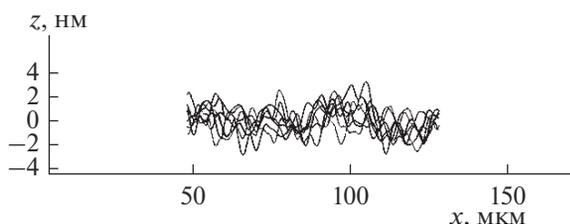


Рис. 6. Профилограмма поверхности подложки из ситалла с грунтующим слоем Ta_2O_5 , полученная с помощью оптического анализатора микросистем MSA-500 на области сканирования 180×130 мкм.

поверхности, а также трещин и пор подложки, увеличивается площадь фактического контакта. Следовательно, увеличивается число связей между покрытием и подложкой, что в свою очередь приводит к увеличению адгезии.

В табл. 2 приведены результаты расчета ТКС резистивных элементов, сформированных на подложках с разной шероховатостью. Зависимость ТКС от шероховатости поверхности подложки приведена на рис. 7.

Проанализировав результаты, можно заключить, что резистивные элементы, сформированные на поверхности подложки с большей шероховатостью имеют большие значения ТКС вследствие того, что микронеровности уменьшают толщину пленок, вызывают локальное изменение электрофизических свойств пленок и повышают сопротивление, ухудшая стабильность резистивных элементов.

Для резистивных элементов величина ТКС должна быть менее $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, следовательно, шероховатость поверхности в отношении R_z для формирования тонких резистивных слоев должна быть не более 16 нм, что обеспечивает применение сглаживающего поверхность покрытия на основе Ta_2O_5 , обладающего хорошими диэлектрическими и адгезионными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе измерена микрошероховатость поверхности подложек из ситалла методами оптической микроскопии и АСМ. Сочетание обоих методов позволило получить достоверную и важную информацию о микрорельефе поверхности. Установлено, что высота микронеровностей R_z подло-

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности подложек из ситалла до и после нанесения покрытия

Поверхность	Метод измерения	Параметры шероховатости поверхности, нм			
		R_a	R_z	R_{pk}	R_{vk}
В исходном состоянии	АСМ	2.42 ± 0.01	15.33 ± 0.02	25.53 ± 0.01	8.18 ± 0.01
		2.85 ± 0.01	29.08 ± 0.02	20.76 ± 0.01	8.32 ± 0.01
	Оптический метод	1.72 ± 0.15	18.88 ± 0.15	20.39 ± 0.15	5.39 ± 0.15
		2.52 ± 0.15	27.98 ± 0.15	18.92 ± 0.15	6.09 ± 0.15
После нанесения покрытия	АСМ	1.62 ± 0.01	11.47 ± 0.02	16.21 ± 0.01	7.98 ± 0.01
		1.68 ± 0.01	8.05 ± 0.02	10.17 ± 0.01	6.03 ± 0.01
	Оптический метод	0.95 ± 0.15	8.98 ± 0.15	7.05 ± 0.15	5.10 ± 0.15
		0.86 ± 0.15	4.73 ± 0.15	6.72 ± 0.15	4.65 ± 0.15

Таблица 2. ТКС резистивных пленок на основе сплава РС-3710

Поверхность подложки	ТКС $\times 10^{-4}, \text{ K}^{-1}$			
	1	2	3	4
Без грунтующего покрытия	2.14 ± 0.03	2.50 ± 0.03	3.00 ± 0.03	3.05 ± 0.03
С грунтующим покрытием	1.01 ± 0.03	1.25 ± 0.03	1.32 ± 0.03	1.40 ± 0.03

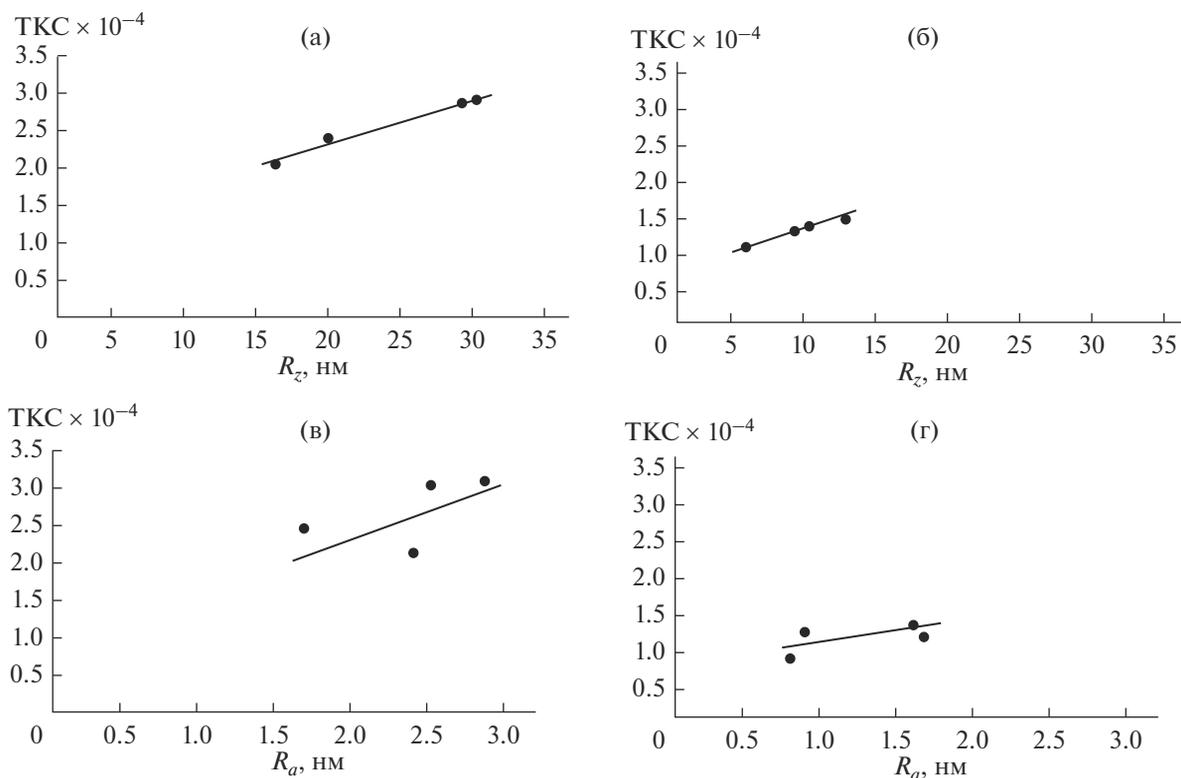


Рис. 7. Зависимость ТКС от шероховатости поверхности подложки без покрытия (а), (в) и с покрытием (б), (г).

жек из ситалла без покрытия достигает до 30 нм, что критично для формирования тонких резистивных пленок. Продемонстрировано растущее влияние шероховатости поверхности на стабильность тонкопленочных резистивных элементов, что объясняется специфичными механизмами роста пленок на шероховатой поверхности, при которых пленки имеют неравномерную толщину, различающиеся размеры зерен и большое межзеренное напряжение.

Показано, что разработанная технология формирования, сглаживающего поверхность покрытия на основе Ta₂O₅ позволяет снизить высоту микронеровностей R_z до значений 12 нм и менее. Кроме того, увеличение соотношения приведенных высот с 0.32 до 0.62 свидетельствует о росте равномерности поверхности образцов. Установлено, что тонкопленочные резистивные элементы, сформированные на сглаженной поверхности подложки, имеют ~ в 2 раза меньший температурный коэффициент сопротивления.

Таким образом, применение сглаживающего поверхность покрытия на основе Ta₂O₅ позволяет формировать на поверхности тонкие наноразмерные пленки и повышает стабильность тонкопленочных резисторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с базовой частью государственного задания, проект № 4.6535.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилина Т.И. Технология тонкопленочных микросхем. Томск: ТУСУР, 2006. 164 с.
2. Уткин В.Н., Исаков М.А., Ханугин О.Е. // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 11. С. 38.
3. Макарова Ю.С., Васильев Д.Д. // Машиностроительные технологии. 2014. № 1. С. 214.
4. Лисовская В.В., Беляев Г.Я., Котов С.Ю. // Прикладные разработки науки и техники. 2013. № 4. С. 135.
5. Гимадеев М.Р. // Ученые заметки ТОГУ. 2015. Т. 6. № 4. С. 429.
6. Маркова Т.В., Крыжановская И.М. Шероховатость поверхности. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2006. 32 с.
7. Сазанова Т.С., Добрынин В.С., Янбиков Н.Р., Калинина А.А., Шурыгин А.Ю., Воротынец И.В. // Коррозия: Материалы, защита. 2019. № 6. С. 42.
8. Zhenrong Z., Jing Z., Peifu G. // Optica Applicata. 2010. V. 40. № 4. P. 811.
9. Сазанова Т.С., Воротынец А.В., Петухов А.Н., Отвагина К.В., Воротынец И.В. Атомно-силовая

- микроскопия: от теории к практике. Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2018. 122 с.
10. Усанов Д.А., Яфаров Р.К. Исследование поверхности материалов методом сканирующей туннельной микроскопии. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2007. 51 с.
 11. Протопопов В.В., Валиев К.А., Имамов Р.М. // Западская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 1. С. 32.
 12. Кривонос Ю.С. Определение шероховатости подложек и тонких пленок по рассеянию рентгеновских лучей в условиях внешнего отражения: Дис. ... канд. ф.-м. н.: 01.04.07. М.: МГУ, 2003. 126 с.
 13. Невлюдов И.Ш., Жарикова И.В., Перепелица И.Д., Резниченко А.Г. // Прикладная физика. 2014. № 2/5. С. 47.
 14. Исмаилов Т.А., Шангереева Б.А., Шахмаева А.Р. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2006. № 1. С. 102.
 15. Смирнова К.И. Тонкие пленки в микроэлектронике. Томск: ТУСУР, 2007. 94 с.
 16. Смолин В.К. // Новые промышленные технологии. 2001. № 2–3. С. 17.
 17. Сазанова Т.С., Воротынцев И.В., Куликов В.Б., Давлетбаева И.М., Зарипов И.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 166.
 18. Сedaков А.Ю., Смолин В.К. Тонкопленочные элементы в микроэлектронике: основы проектирования и изготовления. М.: Радиотехника, 2011. 168 с.

Effect of Support Surface Roughnesses on Parameter Stability of Thin-Film Resistive Elements

V. E. Sergeev^{1,2,*}, V. M. Vorotyntsev¹, T. S. Sazanova¹, I. V. Vorotyntsev¹, S. V. Kononov²

¹*Nizhny Novgorod State Technical University them. R.E. Alekseeva, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

²*Branch of the Federal State Unitary Enterprise "Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Scientific Research Institute of Experimental Physics" "Scientific Research Institute of Measuring Systems named after Yu.E. Sedakova", Nizhny Novgorod, 603137 Russia*

**e-mail: sergeev1980sergeev@yandex.ru*

The article examines the effect of substrate surface roughness on the stability of parameters of thin-film resistive elements. The surface roughness of the substrates was determined by optical and atomic force microscopy (AFM). A technology has been developed to produce a surface smoothing coating based on thin Ta₂O₅ films with an amorphous coherent structure, the use of which reduces the microroughness of the R_s surface profile to 12 nm or less and allows thin nanosize films to be formed on the surface, while reducing the temperature coefficient of resistance by 2 times and increasing stability of thin film resistors.

Keywords: atomic force microscopy, surface microroughness, thin nanoscale films, thin-film resistive elements.

УДК 53.086

ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЯ И ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ОКСИД ТИТАНА–ТИТАН МЕТОДОМ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ С ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ

© 2020 г. О. А. Разницын^{a, b, *}, А. А. Лукьянчук^{a, b}, И. А. Разницына^a, А. С. Шутов^{a, b},
А. А. Хомич^{a, b}, В. В. Хорошилов^{a, b}, А. А. Никитин^{a, b}, А. А. Алеев^{a, b}, С. В. Рогожкин^{a, b}

^aИнститут теоретической и экспериментальной физики

Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Москва, 117218 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, 115409 Россия

*e-mail: Oleg.Raznitsyn@itep.ru

Поступила в редакцию 11.12.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

Контроль характеристик наноразмерных объектов является необходимым этапом при разработке новых материалов и сложных низкоразмерных систем. Атомно-зондовая томография является одним из немногих методов, позволяющих проводить атомно-масштабные исследования наноразмерных объектов сложного химического состава. Однако для наиболее точного определения характеристик исследуемого образца необходим предварительный подбор приборных параметров для каждого материала. В данной работе для отработки анализа структур типа металл–полупроводник методом атомно-зондовой томографии представлены результаты оптимизации мощности лазерных импульсов для анализа кремния и переходного слоя титан–оксид титана с помощью атомно-зондового томографа с лазерным испарением ПАЗЛ-3D. Определена оптимальная мощность лазерных импульсов для исследования смеси данных материалов. Визуализирована атомная структура межфазного слоя оксид титана–титан, получены концентрационные профили ионов Ti и TiO_x в переходном слое.

Ключевые слова: атомно-зондовая томография, микроскопия, масс-спектрометрия, лазерное испарение, кремний, титан, оксид титана, переходный слой.

DOI: 10.31857/S1028096020090150

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии разработки новых конструкционных материалов, обладающих уникальными свойствами, предполагают контроль особенностей низкоразмерных структур, в том числе на наномасштабах. Одним из методов исследования материалов на данном уровне является атомно-зондовая томография (АЗТ). Данный метод объединяет в себе принципы полевой автоионной микроскопии и времяпролетной масс-спектрометрии, примененной к каждому атому образца, испаренному в сильных электрических полях [1]. В отличие от других методов исследования материалов, АЗТ визуализирует 3D-структуру распределения атомов одновременно с определением их химической природы.

Ввиду своих уникальных возможностей АЗТ используется для исследования нано-особенностей материалов с характерными размерами 0.3–

100 нм [2]. Например, анализируя образцы, подвергнутые различным термическим и радиационным воздействиям, с помощью АЗТ удается проследить динамику роста или растворения нановыделений, эволюцию локального химического состава и распределение элементов кластерной структуры [3, 4].

В настоящее время появился ряд новых задач исследования особенностей на наномасштабах в области разработки комплементарных устройств на структурах металл–оксид–полупроводник (КМОП), которые требуют контроля нано-структуры, концентрации и распределения легирующих элементов в переходных слоях для оптимизации характеристик, в частности, быстродействия и энергопотребления [5]. Естественно, тенденция к уменьшению технологического процесса изготовления структур КМОП [6] стимулирует поиск новых химических соединений с заданными электрофизическими свойствами.

Ряд проблем, возникающих при использовании ультратонких диэлектрических слоев SiO_2 (туннельный ток, экспоненциально увеличивающийся с уменьшением толщины диэлектрика, низкий барьер, препятствующий диффузии легирующих элементов и др.), сделали актуальным поиск альтернативных материалов для затворного контакта полевого транзистора на основе металл-оксид-полупроводник (МОП). Известен ряд работ, в которых с этой целью используются титановые включения. Например, в работе [7] рассматривается структура, в которой пленка TiO_2 отделена от кремниевой подложки тонким слоем SiO_2 . В работе [8] представлены дизайн, технология изготовления и характеристики атомных нанопотонных кремниевых кольцевых модуляторов с покрытием аморфного оксида титана ($\alpha\text{-TiO}_2$). Также в качестве диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью стали рассматриваться трехкомпонентные оксиды, например, $\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_y$ [9].

Исходя из сказанного выше, методика исследования материалов, способная проанализировать имеющуюся трехмерную структуру материала на масштабах, близких к атомарным, способна решить вопросы, возникающие при проектировании и дальнейшей эксплуатации перспективных наноструктур. Inoue с коллегами [10–13] провели исследования распределения легирующих элементов в различных частях МОП транзистора, показав при этом, что АЗТ может служить методом количественного химического и структурного анализа, в частности, распределения легирующей примеси в канале полевых МОП-транзисторов, что важно для подавления изменчивости характеристик при изготовлении электронных устройств нового поколения.

Целью данной работы стала отработка методики исследования полупроводниковых структур на примере кремния, оксидной пленки титановых сплавов, переходных слоев оксид титана–титан методом атомно-зондовой томографии с лазерным испарением. Полученная информация позволит определить необходимые параметры прибора для исследования сложных структур на основе кремния и титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В НИЦ “Курчатовский Институт” – ИТЭФ был разработан прототип атомно-зондового томографа с лазерным испарением (ПАЗЛ-3D) [14]. В отличие от томографов с высоковольтным импульсным испарением, данный прибор способен исследовать наноразмерные особенности не только

в металлах, но и в полупроводниках и диэлектриках [15].

При восстановлении масс-спектра, а также 3D-структуры образца материала методом АЗТ, может возникнуть ряд артефактов, снижающих точность химической идентификации атома и порождающих ошибки в определении пространственных координат атомов. Уменьшить вклад данных артефактов в восстановленные данные можно путем варьирования условий анализа (в основном, мощности лазерного импульса), которые необходимо подбирать для каждого материала [16, 17].

Объектами настоящего исследования являются кремний (чистота ~99%), как основной материал для изготовления КМОП-структур, титановый сплав Ti-6Al-4V , способный образовывать прочный оксидный слой толщиной в сотни нанометров и обладающий низкой проводимостью. Подбор оптимальных параметров установки для исследования сложных сплавов проводился на сплаве Ti-20Zr-4Al-1.5Mo . Выбор данных материалов обусловлен задачей характеристики особенностей структуры и химического состава границы полупроводник–проводник методом АЗТ.

Изготовление образцов проводилось на установке Helios Nanolab 600 (FEI Inc., USA) при помощи фокусированного ионного пучка (ФИП) по методике, описанной в [18]. Вершины образцов титановых сплавов не покрывались каким-либо покрытием, останавливающим окисление материала. Дополнительная обработка образцов кремния также не проводилась.

ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ ИСПАРЕНИЯ

Для оптимизации параметров анализа материалов и минимизации артефактов, связанных с мультисобытиями (испарением двух и более атомов за один лазерный импульс) на атомно-зондовом томографе с лазерным испарением, прежде всего, необходимо провести подбор мощности лазера P_{las} для каждого материала [17].

В ряде случаев в сложных материалах идентифицировать пики масс-спектров от разных ионов затруднительно из-за наличия уширения этих пиков, обусловленного недостаточно быстрым охлаждением вершины образца после попадания импульса лазерного излучения (иногда говорят о появлении “тепловых хвостов” на масс-спектрах), характерного для АЗТ с лазерным испарением [19]. Применительно к предмету исследования данной статьи, “тепловые хвосты” от пиков двукратно ионизованного титана Ti^{2+} (основной

пик 23.97 а. е. м.) могут вносить вклад в ошибки определения количества событий однократно ионизованного кремния Si^+ (основной пик 27.98 а. е. м.). Если подобрать условия испарения так, что преимущественно будет испаряться однократно ионизованный кремний Si^+ и однократно ионизованный титан Ti^+ (основной пик 47.95 а. е. м.), то взаимное влияние будет минимальным, и химическая природа атомов материала будет определена с максимальной точностью.

Для кремния был проведен анализ отношения числа событий Si^+ к Si^{2+} при различных P_{las} : 1.1, 1.5, 1.9, 2.8, 4.0, и 5.9 мВт. Анализируемая статистика данных – по 400 тыс. событий на состояние. При этом отслеживалось, чтобы число мультисобытий не превышало 10% от общего числа событий. Анализ образцов проводился при следующих параметрах прибора: температура образца 50 К, интенсивность испарения 100 событий/с, частота воздействий лазером – 25 кГц. Длительность импульса 300 фс. Вышеуказанные параметры прибора далее считаются стандартными, если не указано иное.

Для отработки методики исследования титановых сплавов был проведен аналогичный подбор мощности лазера для $\text{Ti}-20\text{Zr}-4\text{Al}-1.5\text{Mo}$ с целью анализа зависимостей вклада ионов титана с различными степенями ионизации в общий спектр и числа мультисобытий от мощности лазерного излучения P_{las} . Для титана степень ионизации 2^+ является наиболее выгодной для испарения [1], поэтому в задачи подбора мощности лазера также входило исключение испарения ионов со степенями ионизации 1^+ и 3^+ . Исследования проводились при P_{las} равных 4, 6, 10 и 15 мВт. Анализируемая статистика данных – по 390 тыс. событий на состояние.

В качестве простейшей модели структуры полупроводник-проводник представлен сплав $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$, из которого был приготовлен необходимый для АЗТ исследования образец, окисленный на воздухе при нормальных условиях. Для визуализации особенностей в распределении Ti и TiO_x были построены атомные карты переходного слоя. Анализ проводился при стандартных параметрах, за исключением мощности лазера, составляющей 12.5 мВт. Анализировалось около 1 млн событий.

Восстановление 3D-распределения атомов материалов, анализ их масс-спектров и числа мультисобытий проводились при помощи программного комплекса КВАНТМ-3D, разработанного в НИЦ “Курчатовский Институт” – ИТЭФ [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация параметров испарения кремния

На рис. 1 представлены доли однократно ионизованных атомов кремния в общем числе зарегистрированных атомов кремния, а также вклады мультисобытий для каждого исследования. Для выбранного диапазона мощности лазера относительное число мультисобытий не превышало 4% и имело тенденцию к уменьшению с ростом P_{las} , что свидетельствует о проведении сбора данных в допустимых диапазонах мощностей. Данная тенденция известна в литературе, в том числе для полупроводников [23]. Ввиду того, что для кремния величина поля испарения минимальна для двукратно ионизованных ионов, ионы Si^{2+} испаряются в первую очередь [22]. Тем не менее, полученные данные показывают, что при увеличении мощности лазерного излучения до 6 мВт значительно растет число однократно ионизованных ионов кремния, при этом доля мультисобытий практически не меняется.

Из этого можно сделать вывод, что для исследований сложных материалов, в состав которых входит кремний, допустимо использовать несколько большую мощность, если это необходимо для оптимального испарения других компонентов материала. Например, при наличии в кремниевой матрице включений элементов, для которых отношение массы к заряду лежит в диапазоне 28–30 а. е. м. (Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и т.д.), наиболее выгодным будет использование малых мощностей лазера (1–2 мВт), если при этом испарение интересующих элементов происходит также при незначительном числе мультисобытий (менее 10%). В противном случае мощность лазера можно повышать до 6 мВт, что, как показано, не приведет к нарушению химической идентификации кремния вследствие увеличения числа мультисобытий. Однако при этом следует учитывать, что излишний нагрев поверхности исследуемого образца может вызвать снижение пространственного разрешения [24].

Масс-спектр образца кремния при минимальной используемой мощности лазерного излучения представлен на рис. 2. В данном случае разрешение по массе $M/\Delta M_{10\%}$ основного пика при мощности лазерного излучения 1.1 мВт равен 118 отн. ед., $M/\Delta M_{50\%} = 292$ отн. ед.

Оптимизация параметров испарения титанового сплава

Характерный масс-спектр исследованного фрагмента титанового сплава $\text{Ti}-20\text{Zr}-4\text{Al}-1.5\text{Mo}$

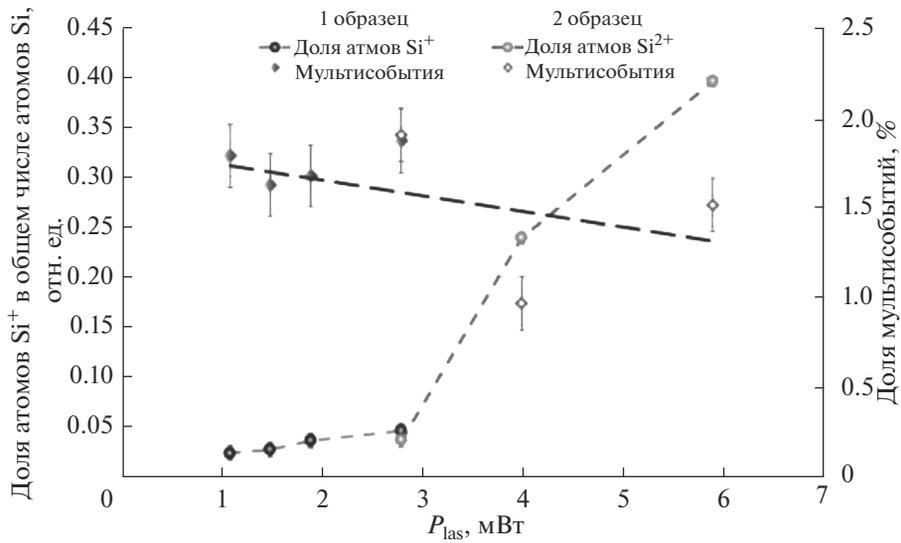


Рис. 1. Доля атомов Si^+ в общем числе зарегистрированных атомов кремния (основная шкала), а также доля мультисобытий (вспомогательная шкала) для двух исследованных образцов кремния при различных мощностях лазерного излучения P_{las} . Использование двух образцов обусловлено необходимостью набора достаточной статистики. В качестве погрешностей указан статистический разброс [22]. Зависимость доли мультисобытий от мощности лазерного излучения аппроксимирована линейной функцией для наглядности.

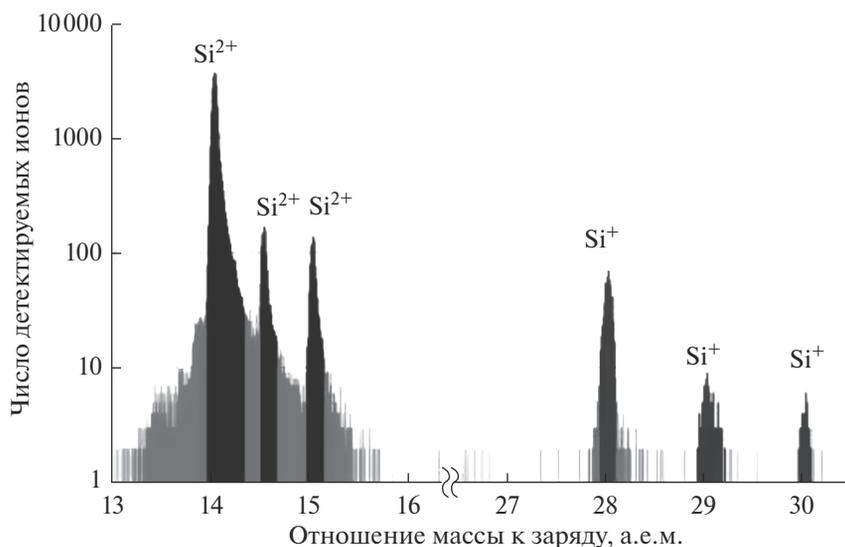


Рис. 2. Масс-спектр образца кремния, полученный при мощности лазера 1.1 мВт.

представлен на рис. 3. Анализируя полученный масс-спектр можно заметить, что однократно ионизованный титан испаряется, в основном, в форме гидрида. Учитывая особенности лазерного испарения в АЗТ, можно выделить две возможные причины данного эффекта – испарение водорода, который находился в исследуемом образце титанового сплава, и испарение остаточного водорода из вакуумной системы АЗТ установки. Детектируемый поток водорода, обусловленный

остаточным содержанием молекул водорода в камере, является характерной особенностью лазерного испарения в АЗТ и обычно не учитывается при анализе состава исследуемого материала. В данном случае испарение гидрида титана не является фактором, нарушающим какие-либо зависимости, и в дальнейшем испарение TiH^+ будет считаться эквивалентным испарению Ti^+ . Еще одним важным замечанием является наложение пиков масс-спектра элементов Zr^{2+} , Ti^+ , TiH^+ и

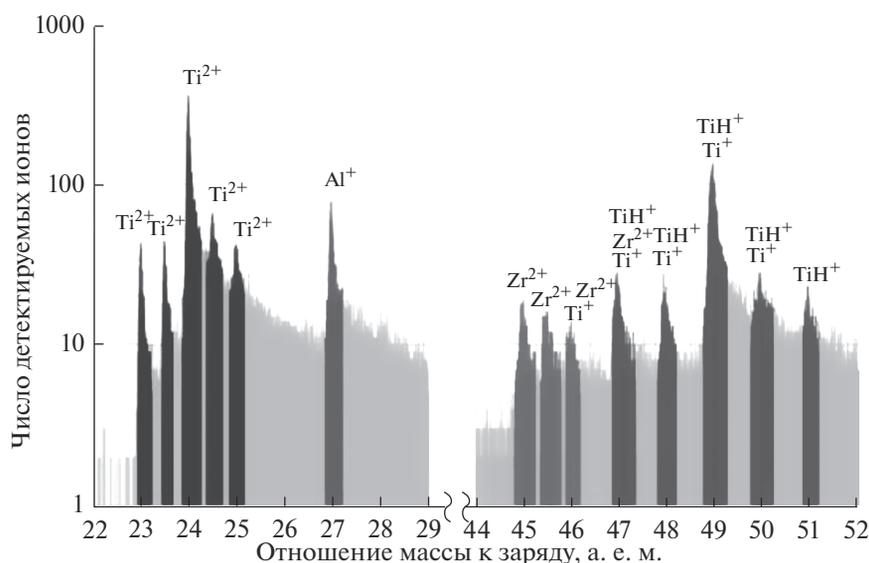


Рис. 3. Масс-спектр сплава Ti–20Zr–4Al–1.5Mo, полученный при мощности лазера 15 мВт.

Mo^{2+} , которое может затруднить расчеты реальных концентраций различных атомов в образце. Тем не менее, ввиду того что в данном материале концентрация молибдена составляет около 1.5%, и только 24.2% его атомов попадают в пик масс-спектра на 49 а. е. м. (рис. 3), будем считать вклад атомов Mo в данный пик несущественным с точки зрения анализа отношения атомов Ti^+ и Ti^{2+} . Таким образом, отношение числа событий Ti^+ к Ti^{2+} будет рассчитано по их основным максимумам (28 и 49 а. е. м. соответственно).

Необходимо отметить, что при уменьшении мощности лазера до 4 мВт максимумы основных элементов титанового сплава были трудно различимы, а число случайно испаренных атомов превышало 85% от общего числа зарегистрированных событий. Поэтому дальнейшее уменьшение мощности не проводилось. Соотношение числа атомов Ti^+ и Ti^{2+} , а также число мультисобытий для диапазона мощностей лазера 6–15 мВт представлены на рис. 4.

Выбранный диапазон является допустимым для исследования титановых сплавов, так как число мультисобытий при данных условиях не превышает 6%, и основные пики титана хорошо различимы. Было обнаружено, что доля мультисобытий также падает с ростом P_{las} , аналогично соответствующей зависимости для кремния. Для проводников данная тенденция ранее была показана в работе [16].

АНАЛИЗ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ОКСИД–МЕТАЛЛ СПЛАВА Ti–6Al–4V

С целью демонстрации анализа структур металл–полупроводник был исследован переходный слой оксид–металл титанового сплава Ti–6Al–4V. Из данного сплава методикой ФИП был подготовлен образец для атомно-зондового анализа. При нахождении на воздухе в течение ~5 ч на поверхности образца сформировалась оксидная пленка. Далее образец был проанализирован

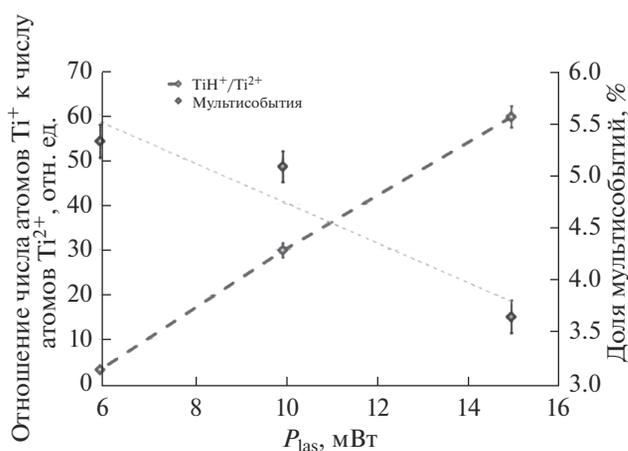


Рис. 4. Отношение числа атомов Ti^+ к числу атомов Ti^{2+} (основная шкала) и доля мультисобытий (вспомогательная шкала) при различных мощностях лазерного излучения. Указан статистический разброс [22] и линейная аппроксимация зависимости доли мультисобытий от мощности лазерного излучения.

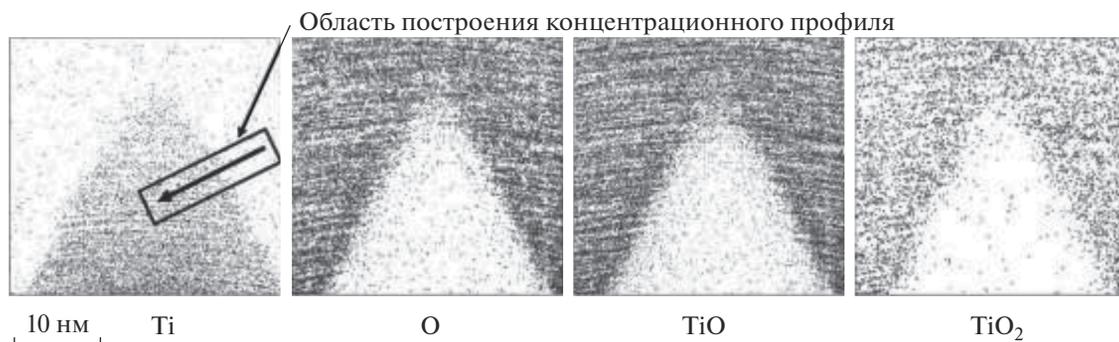


Рис. 5. Распределение атомов титана и кислорода в виде испаренных ионов Ti, O, TiO и TiO₂ в образце сплава Ti–6Al–4V.

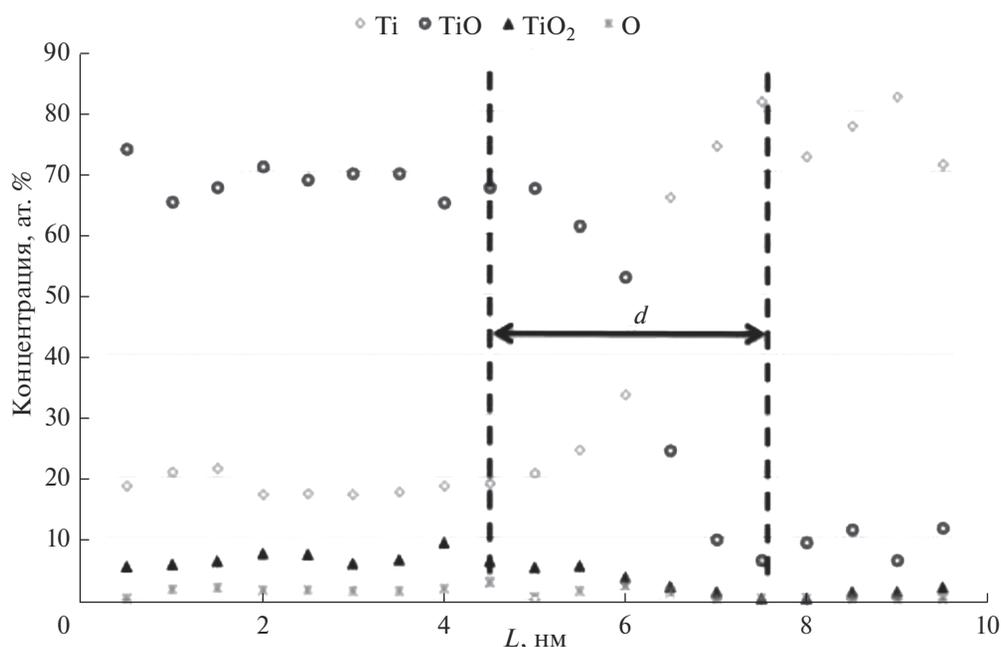


Рис. 6. Линейные концентрационные профили основных химических элементов, зарегистрированных в виде ионов Ti, O, TiO и TiO₂ вдоль выделенного фрагмента на рис. 5.

при помощи АЗТ. Атомно-зондовое изображение распределения испаренных ионов титана, кислорода и оксидов титана в нем показано на рис. 5. Концентрационные профили ионов Ti, O, TiO и TiO₂ для выделенного фрагмента образца представлены на рис. 6.

При окислении титана оксидная пленка может образоваться с нестехиометричным отношением титана и кислорода TiO_{0,8}–TiO_{1,22} [25]. Исходя из полученных данных, испарение сформировавшегося оксида проходило преимущественно путем

испарения сложных ионов TiO, но в некоторых случаях происходило испарение TiO₂, а также титана и кислорода отдельно. Полученное среднее соотношение кислорода и титана составило ~TiO_{0,9}. Соединение с таким составом является полупроводником, проводимостью порядка 10⁻⁴ Ом · см [25]. По полученным концентрационным профилям можно оценить толщину переходного слоя: в выделенном фрагменте: толщина *d* составила примерно 3 нм (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена оптимизация параметров сбора данных методом атомно-зондовой томографии на установке ПАЗЛ-3D по мощности лазерного излучения для образцов из кремния, оксида титана и титана. Было определено, что оптимальная мощность лазерного излучения для одновременного исследования всех элементов гетероструктур, содержащих одновременно кремний и компоненты титанового сплава, составляет ~6 мВт. Получены масс-спектры исследуемых объектов, визуализирован переход оксид–металл титанового сплава, показаны концентрационные профили данного межфазного слоя. Полученные результаты показывают применимость приборов, аналогичных ПАЗЛ-3D, для исследования сложных многокомпонентных сред, в том числе, полупроводников, на нано- масштабных уровнях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализ материалов методом атомно-зондовой томографии выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miller M.K., Forbes R.G.* // London: Springer. 2014. 423 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7430-3>
2. *Stender P., Oberdorfer C., Artmeier M., Pelka P. et al.* // *Ultramicroscopy*. 2007. V. 107. № 9. P. 726. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.02.032>
3. *Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С. и др.* // Перспективные материалы. 2017. № 11. С. 5–17.
4. *Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Nikitin A.A., Raznitsyn O.A. et al.* // *Physics of Atomic Nuclei*. 2018. V. 81. № 11. P. 1563. <https://doi.org/10.1134/S1063778818120049>
5. *Kim S., Kim T.Y., Lee K.H., Kim T.H. et al.* // *Nature Communications*. 2017. V. 8. P. 15891. <https://doi.org/10.1038/ncomms15891>
6. *Arden W.M.* // *Curr Opin Solid. M.* 2002. V. 6. № 5. P. 371. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00116-X](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00116-X)
7. *Albertin K.F., Valle M.A., Pereyra I.* // *J. Int. Cir. Systems*. 2007. V. 2. P. 89.
8. *Djordjevic S.S., Shang K., Guan B., Cheung S.T. et al.* // *Optics Express*. 2013. V. 21. № 12. P. 13958.
9. *Алехин А.П., Лапушкин Г.И., Маркеев А.М., Сугарев А.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 5. С. 23.
10. *Inoue K., Yano F., Nishida A., Tsunomura T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. № 10. P. 103506. <https://doi.org/10.1063/1.2891081>
11. *Inoue K., Yano F., Nishida A., Takamizawa H. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. T. 95. № 4. P. 043502. <https://doi.org/10.1063/1.3186788>
12. *Inoue K., Yano F., Nishida A., Takamizawa H. et al.* // *Ultramicroscopy*. 2009. V. 109. № 12. P. 1479. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.08.002>
13. *Takamizawa H., Shimizu Y., Inoue K., Toyama T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. № 13. P. 133502. <https://doi.org/10.1063/1.3644960>
14. *Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 3. С.25. <https://doi.org/10.7868/S0032816217020227>
15. *Kelly T.F., Miller M.K.* // *Rev. Scient. Instrum.* 2007. V. 78. № 3. P. 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2709758>
16. *Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С. и др.* // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. № 1. С. 33.
17. *Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Рогожкин С.В. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 2. С. 138. <https://doi.org/10.1134/S2079562917020208>
18. *Хорошилов В.В., Корчуганова О.А., Лукьянчук А.А., Разницын О.А. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 1. С. 101–108. <https://doi.org/10.7868/S020735281801016X>
19. *Kelly T.F., Vella A., Bunton J.H., Houard J. et al.* // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2014. V. 18. № 2. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2013.11.001>
20. *Шутов А.С., Лукьянчук А.А., Рогожкин С.В., Разницын О.А. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 2. С. 141. <https://doi.org/10.1134/S2079562917020221>
21. *Алеев А.А., Рогожкин С.В., Лукьянчук А.А., Шутов А.С. и др.*, Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных “КВАНТМ-3D” V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876, пер. 20.09.2018.
22. *Gault B., Moody M.P., Cairney J.M., Ringer S.P.* // *Atom Probe Microscopy (Vol. 160)*. N.Y.: Springer Science & Business Media, 2012. 396 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8>
23. *Muller M., Saxey D.W., Smith G.D.W., Gault B.* // *Ultramicroscopy*. 2011. V. 111. P. 487.
24. *Cerezo A., Clifton P.H.* // *Ultramicroscopy*. 2007. V. 107. P. 720.
25. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шапльгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

Study of Silicon and of Transition Layer between Titanium and Titanium Oxide by Laser-Assisted Atom Probe Tomography

O. A. Raznitsyn^{1, 2, *}, A. A. Lukyanchuk^{1, 2}, I. A. Raznitsyna¹, A. S. Shutov^{1, 2}, A. A. Khomich^{1, 2}, V. V. Khoroshilov^{1, 2}, A. A. Nikitin^{1, 2}, A. A. Aleev^{1, 2}, S. V. Rogozhkin^{1, 2}

¹*NRC “Kurchatov Institute” – ITEP, Moscow, 117218 Russia*

²*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: Oleg.Raznitsyn@itep.ru*

Monitoring the characteristics of nanoscale objects is a necessary step in the development of new materials and complex low-dimensional systems. Atom probe tomography is one of the few methods that allow studies nanoscale objects with complex chemical composition. However, a preliminary optimization of instrument parameters for each material is necessary to obtain the most accurate characteristics of materials. This paper presents the results of optimizing the analysis conditions for silicon and for transition layer between a titanium and titanium oxide to refine a technique for tomographic atom probe analysis of metal-semiconductor structures with the use of the atomic probe tomograph APPLE-3D. The optimal power of laser pulses was determined for investigation composite of these materials. The atomic structure of the titanium oxide – titan interphase layer is visualized; the concentration profiles of evaporated ions Ti and TiO_x in the transition layer are obtained.

Keywords: atom probe tomography, mass spectrometry, microscopy, laser evaporation, silicon, titan, titanium oxide, transition layer.

УДК 539.18:543.42:54.062

УЧЕТ НЕРОВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ АНАЛИЗЕ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ ПОРОШКОВ

© 2020 г. Д. Э. Пухов^{а, *}, А. А. Лаптева^б

^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Ярославль, 150007 Россия

^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: puhov2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.12.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2020 г.

Исследованы особенности электронно-зондовых энергодисперсионных спектров нескольких порошковых материалов. При сопоставлении экспериментальных результатов с литературными данными установлено, что основным фактором, влияющим на результаты количественного анализа, является эффект разности поглощения. Для описания особенностей ослабления интенсивности рентгеновских фотонов в порошках предложена и опробована теоретическая модель поглощения. В описываемой модели поверхность образца рассматривается как совокупность большого количества случайно ориентированных плоскостей. Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования осуществляется с помощью анализа отношения интенсивностей диагностических линий. Предлагаемая модель ослабления характеристического излучения в порошках находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Математический способ учета неровности поверхности может быть использован в компьютерных программах для моделирования рентгеновского характеристического излучения, может быть включен в программное обеспечение аппаратуры для электронно-зондового анализа в качестве дополнительного блока коррекции при расчете элементного состава порошковых материалов.

Ключевые слова: характеристическое излучение, интенсивность фотонов, энергия фотонов, ослабление излучения, моделирование поглощения, плотность генерации, ориентация частиц материала, количественный анализ.

DOI: 10.31857/S1028096020090149

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-зондовая рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия — широко применяемый и эффективный способ экспресс-анализа элементного состава материалов. Системы энергодисперсионного микроанализа компактны, легко интегрируются в электронно-микроскопические приборы и обладают многими положительными характеристиками. Во-первых, быстротой определения элементного состава поверхностной области материала и низкой себестоимостью единичного анализа. Во-вторых, возможностью анализа локальных участков поверхности образца с пространственным разрешением от сотен нанометров до нескольких микрометров в зависимости от плотности материала и параметров зонда для сканирующих электронно-лучевых систем и порядка десятков нанометров для транс-

миссионных систем. В-третьих, постоянно совершенствующиеся детекторы рентгеновских фотонов в настоящее время позволяют обнаруживать примесные элементы с пределом детектирования около 0.05–0.1 масс. % и относительной погрешностью анализа в пределах 10% для элементов с концентрацией 1–10 масс. % [1–4].

Разработанные для целей количественного анализа методы вычисления содержания элементов, учитывающие матричные эффекты, позволяют адекватно определять состав вещества по его энергодисперсионному спектру. Условиями для корректного расчета являются строго определенная ориентация поверхности образца относительно электронного зонда и высокая степень ее гладкости, достигаемая полированием. Качество обработки поверхности влияет в большей степени на рентгеновские диагностические линии с небольшой энергией — менее 1 кэВ. Так, модели-

рование методами Монте-Карло показывает, что неровности в виде борозд глубиной и шириной около 100 нм, ориентированные перпендикулярно направлению движения фотонов от поверхности образца к детектору, приводят к относительному занижению на 5% интенсивностей K -линий кислорода и L -линий железа в спектре оксида железа. Занижение на 1% достигается при уменьшении размеров таких неровностей до 20 нм [4, 5].

При анализе в точке может наблюдаться как завышение, так и занижение интенсивности низкоэнергетической линии в зависимости от положения точки анализа относительно направления на детектор. Отклонения в результатах вычисления массового содержания элементов могут достигать от нескольких десятков до сотни процентов [1, 4]. При сканировании вдоль линии или растром геометрические эффекты вследствие усреднения ориентации локальных участков поверхности сказываются в меньшей степени. В целом трудности количественного электронно-зондового анализа образцов с неровной поверхностью обусловлены несколькими причинами [4, 6].

Во-первых, это так называемый массовый эффект или эффект уменьшения области генерации рентгеновских фотонов, связанный с увеличением доли отраженных электронов при падении на неровности или грани отдельных частиц, ориентация которых по отношению к электронному зонду отличается от нормальной. Массовый эффект также наблюдается для индивидуальных микрочастиц, если их объем меньше области генерации рентгеновского излучения, в таком случае имеет место обрыв области генерации. Проявление данного эффекта всегда заключается в том, что измеряемая интенсивность характеристической линии занижена по сравнению с интенсивностью, измеренной при тех же условиях на массивном полированном образце.

Во-вторых, в зависимости от положения точки анализа на неровной поверхности по отношению к детектору пробег фотона в материале может как уменьшаться, так и увеличиваться. Поэтому в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера отношение регистрируемых интенсивностей низкоэнергетических линий к интенсивностям линий с высокой энергией может быть в разы больше или меньше отношения, наблюдаемого для образца с гладкой поверхностью [1, 4, 7].

В качестве третьего и менее значимого фактора указывается, обрыв области генерации флуоресцентного излучения даже для достаточно крупных частиц с размерами порядка десятков микрометров. Данный эффект обуславливает необходимость дополнительной коррекции при анализе отдельных частиц, спектр характеристического рентгеновского излучения которых со-

держит близкие по энергии диагностические линии.

Одним из способов проведения корректного элементного анализа может являться использование близких к анализируемым объектам по элементному набору и геометрическим параметрам стандартов в виде частиц или массивных образцов с шероховатой поверхностью. Однако подобрать подобные стандартные образцы можно лишь в отдельных случаях.

Другим подходом является корректировка данных анализа на основе моделирования с учетом ограничения поверхностью частицы зоны генерации и поглощения рентгеновских фотонов. Таким образом, в некоторых случаях удастся теоретически учесть массовый эффект и эффект поглощения. Подобные исследования ведутся с 70-х гг. [8–12]. Теоретическая корректировка особенностей геометрии образца является трудоемкой и дает хорошие результаты с относительной погрешностью порядка 1–3% лишь при исследовании состава одиночных частиц строго определенной формы и размеров в матрице известного состава [13]. Дальнейшее же развитие метода представляется трудным. В качестве альтернативного пути предлагается коррекция экспериментальных спектров на основании постоянно пополняющихся баз данных о моделировании генерации и поглощения рентгеновских фотонов для частиц разного состава и морфологии [14].

Еще одной возможностью получения удовлетворительных результатов элементного анализа в случае неровных поверхностей и индивидуальных частиц является использование метода “пик/фон”. В основу положено наблюдение, что отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучения с одинаковой энергией мало зависит от формы и размеров образца. Метод заключается во введении поправки на интенсивность характеристической линии элемента в составе исследуемого неровного образца в виде коэффициента, являющегося отношением интенсивности тормозного фона для массивного полированного образца и исследуемого материала [4]. Интенсивность тормозного излучения от полированного образца определяется на основе измерений одноэлементных стандартов или стандартов, близких по составу к исследуемому веществу. В другом случае она может быть получена моделированием на основе закономерностей возникновения непрерывного рентгеновского излучения [7, 15, 16]. В случае малых частиц, для которых сильно выражен массовый эффект, наблюдается анизотропия генерации характеристического и непрерывного рентгеновского излучения, что влечет необходимость дополнительной корректировки экспериментально определяемой интен-

сивности фона с учетом размеров и геометрии частиц [16]. Отмечено также, что использование низких ускоряющих напряжений для минимизации проявления массового эффекта приводит к сложностям правильного подбора аппроксимирующей кривой для фона тормозного излучения [17]. Кроме того, использование низковольтного анализа, особенно при сканировании малой области, может быть причиной повышенной контаминации поверхности, способной дополнительно исказить результаты, особенно при исследовании частиц, загрязненных на поверхности или содержащих органический компонент [18].

Также во всех случаях анализа частиц или массивных образцов с шероховатой поверхностью вследствие относительно низкой детектируемой интенсивности непрерывного фонового излучения неизбежно возникает существенная статистическая погрешность при определении отношения пик/фон. Это влечет необходимость увеличения времени набора энергодисперсионного спектра. В целом же метод “пик/фон” достаточно эффективен, позволяет уменьшить относительную ошибку расчета концентрации элементов до величин в пределах от нескольких до десяти процентов в зависимости от содержания элементов в материале.

В настоящей работе рассмотрены особенности энергодисперсионного электронно-зондового элементного анализа применительно к порошкообразным материалам. Предлагается модифицированное выражение для корректировки вычисления поглощения характеристического излучения в образце со случайной геометрией поверхности.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Вычисление состава материала с учетом матричных поправок, в частности широко распространенным методом ZAF-коррекции, с итерационной нормировкой суммы массовых концентраций элементов на единицу не предполагает точного определения абсолютной величины интенсивности каждого диагностического пика рентгеновского излучения. Достаточным условием как в нестандартном способе анализа, так и при использовании образцов эталонного состава являются правильно определенные пропорции интенсивностей всех пиков, т.е. отношения $N_{ij} = I_i/I_j$, где I_i и I_j – интенсивности i -й и j -й линий из набора линий, используемых для количественного анализа.

Это позволяет полагать, что при вычислении состава образцов с неровной поверхностью, в том числе материалов в виде порошков, проявление массового эффекта будет незначительным. Так, изменение доли отраженных электронов в зависимости от угла падения электронного зонда на

грань частицы уменьшает количество продуцируемых характеристических рентгеновских фотонов с различной энергией в равной степени. В случае частиц порошка с размерами порядка единиц микрометров обрыв области взаимодействия электронов на границе частицы и возможное включение в область взаимодействия материала соседней частицы в первом приближении также не смещает баланс генерируемого рентгеновского излучения в сторону больших или меньших значений энергии. Таким образом, можно считать, что баланс интенсивностей диагностических линий не смещается вследствие массового эффекта.

Эффектом изменения вторичной флуоресцентной генерации фотонов можно пренебречь по следующим причинам. В подавляющем большинстве случаев сама по себе величина поправки на флуоресценцию практически не отличается от единицы. В случае же плотно расположенных частиц одинакового состава область флуоресцентной генерации будет охватывать материал того же состава, что и в частицах на поверхности порошкообразного образца. Таким образом, только эффект разности поглощения рентгеновских фотонов будет достоверно искажать энергодисперсионный спектр за счет смещения отношений интенсивностей диагностических линий и влиять на результаты количественного анализа. В дальнейшем степень искажения энергодисперсионного спектра для экспериментальных данных и результатов моделирования эффекта разности поглощения будем рассматривать количественно в виде приведенного отношения:

$$Q = (I_i/I_j)/(I_i^0/I_j^0), \quad (1)$$

где I_i/I_j – отношение интенсивности линии с меньшей энергией к линии с большей энергией для порошкообразных образцов; I_i^0/I_j^0 – для образцов с горизонтальной гладкой поверхностью.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Электронно-зондовый энергодисперсионный анализ и растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведены на двулучевой системе Quanta 3D 200i (FEI, Нидерланды) с интегрированным комплексом для микроанализа EDAX Apollo X (Ametek Inc., США). Диапазон ускоряющих напряжений 3–30 кВ, рабочий отрезок при наборе энергодисперсионных спектров 15 мм. Спектры обрабатывали в программной среде EDAX Genesis (Ametek Inc., США).

В качестве анализируемых образцов использовали полупроводниковые минералы, электропроводность которых является достаточной для предотвращения эффекта накопления заряда на поверхности. Использованы материалы: карбид

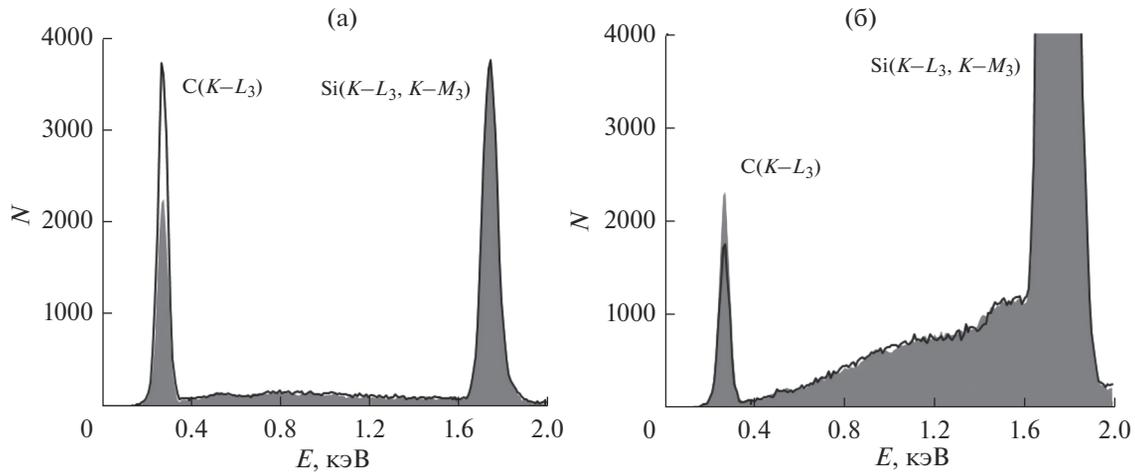


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры SiC, полученные при ускоряющем напряжении 4 (а) и 20 кВ (б). Линии соответствуют пикам, наблюдаемым для полированной поверхности, серая заливка – для образца в виде порошка.

кремния (SiC) в виде шлифовальных порошков механических фракций F220, F400, F600, F800, F1200, F2000 и полированной поверхности муассанита; пластинки минералов касситерита (SnO_2), стибнита (Sb_2S_3), пирита (FeS_2), куприта (Cu_2O), цинкита (ZnO), халькопирита (CuFeS_2), арсенопирита (FeAsS) с полированной поверхностью и эти же материалы в виде порошков, полученных дроблением и растиранием в агатовой ступке. Содержание примесных элементов во всех образцах менее 1 масс. %.

Для моделирования области генерации рентгеновских фотонов в веществах использован свободно распространяемый вариант программы CASINO v.2.48. (<https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/>). Описание программы приведено в [19–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обнаружено, что в энергодисперсионных спектрах порошкообразных образцов отношение интенсивностей характеристических рентгеновских линий смещено по сравнению со спектрами образцов с гладкой полированной поверхностью. Характер смещения зависит от используемого при анализе ускоряющего напряжения. Так, в спектрах порошков карбида кремния SiC при сканировании большой площади поверхности при низких ускоряющих напряжениях отношение интенсивности $\text{C}(K-L_3)$ -линии к интенсивности суммарной $\text{Si}(K-L_3, K-M_3)$ -линии меньше отношения в случае полированной поверхности. При высоких ускоряющих напряжениях наблюдается обратный эффект. Для иллюстрации на рис. 1 приведены участки спектров SiC, полученных на полированной поверхности, и порошка размерной фракции F800 с максимумом распределения линейных размеров частиц вблизи 7.3 мкм.

Сбор данных проводили так, чтобы количество регистрируемых фотонов линии $\text{Si}(K-L_3, K-M_3)$ при данном ускоряющем напряжении было одинаковым для порошка и полированного образца.

Соответствующим образом искажены и результаты количественного расчета состава порошка. В табл. 1 приведены величины относительных отклонений ϵ , возникающие при определении массовой доли углерода $W_I^{\text{пор}}$ в порошках карбида кремния разных размерных фракций для анализов, проведенных при разных ускоряющих напряжениях. Относительное отклонение определяли как $\epsilon = 100(W_I^{\text{пор}} - W_I^*)/W_I^*$, где W_I^* – доля углерода 29.96 масс. % в соответствии со стехиометрией карбида кремния SiC. Для сравнения показаны результаты анализа, выполненные на полированной поверхности муассанита в аналогичных условиях получения энергодисперсионного спектра.

Тенденция изменения ошибок в определении доли элемента сходна для всех механических фракций частиц. Не составляют исключения и мелкогабаритные частицы, для которых начиная с ускоряющих напряжений около 10 кВ объем области генерации превышает объем самой частицы. Данный факт является дополнительным доводом в пользу того, что единственным значимо влияющим на соотношение интенсивностей диагностических линий в спектрах массивных образцов с шероховатой поверхностью и образцов в виде порошков является эффект разности поглощения рентгеновских фотонов.

Качественно сходные зависимости отношений интенсивностей рентгеновских пиков разной энергии были установлены и для порошков других соединений, они будут проиллюстрированы далее.

Таблица 1. Ошибки анализа ϵ массовой доли углерода в карбиде кремния

Ускоряющее напряжение, кВ	Размер частиц, соответствующий максимуму кривой распределения, мкм						Полированная поверхность
	1.4	2.7	7.3	10	19	53	
	$\epsilon, \%$						
3	-31	-32	-31	-34	-29	-27	1.3
4	-27	-29	-26	-29	-23	-23	0.6
5	-23	-25	-22	-23	-19	-21	0.6
6	-17	-18	-16	-16	-15	-14	-0.2
7	-11	-14	-10	-10	-11	-7	0.4
8	-5.9	-8.2	-6.5	-6.9	-7.5	-4.2	-0.3
10	1.8	1.0	-1.2	-2.2	-2.9	2.1	-0.4
12	10	7.1	4.8	5.5	5.1	10	0.5
14	19	15	12	11	11	13	0.1
16	25	18	13	14	17	18	-0.8
20	29	23	17	20	18	22	-1.1
25	28	24	20	21	22	23	-2.0

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ УЧЕТ ЭФФЕКТА ПОГЛОЩЕНИЯ

Для массивного образца с гладкой горизонтальной поверхностью интенсивность рентгеновского излучения слоя с малой массовой толщиной ($\rho\Delta h$), находящегося относительно поверхности на глубине h , определяется как

$$\Delta I_h^0 = \varphi(\rho h)(\rho\Delta h)\exp[-((\mu/\rho)\rho h)/\sin\psi], \quad (2)$$

где $\varphi(\rho h)$ – функция плотности генерации характеристического излучения, ψ – угол, задающий ориентацию детектора фотонов относительно горизонтали (в используемой экспериментальной схеме $\psi = 39.5^\circ$), μ/ρ – массовый коэффициент ослабления.

Произвольное положение поверхности частицы по отношению к электронному зонду можно задать (рис. 2) углом наклона поверхности β и углом α , под которым ориентирован детектор фотонов. Для узкой области вдоль направления входа первичных электронов в зависимости от значений α и β пробег фотонов в веществе с глубины h

до поверхности будет определяться как произведение $hf(\alpha, \beta)$, где

$$f(\alpha, \beta) = \cos\beta / [\cos(\beta - \arctg(\cos\beta/\tg\psi))] \times (1 - \sin^2\alpha\cos^2\psi)^{0.5}. \quad (3)$$

Также поглощение будет зависеть и от радиального положения точки генерации, задаваемого величинами r и γ (рис. 2). В таком случае пробег фотонов составит $f(\alpha, \beta)[h \pm q(r, \gamma, \beta)]$, где

$$q(r, \gamma, \beta) = r|\tg\beta||\cos\gamma|, \quad (4)$$

а знак перед функцией $q(r, \gamma, \beta)$ определяется тем, приближена или удалена точка генерации к поверхности относительно направления входа электронов зонда. Поскольку интенсивность генерации на любой глубине h распределена неравномерно и зависит от r , необходимо учесть и плотность радиального распределения генерации $\varphi_h(r)$. Интенсивность I_h вышедших характеристических фотонов из слоя малой массовой толщины $\rho\Delta h$, расположенного на глубине h под произвольно ориентированной наклонной плоскостью частицы, будет с учетом формул (3), (4):

$$I_h = \varphi(\rho h)(\rho\Delta h) \frac{\int_{\alpha} \int_{\beta} \int_{\gamma} \int_r 2\pi r \varphi_h(r) \exp[-\rho(\mu/\rho)f(\alpha, \beta)(h \pm q(r, \gamma, \beta))] dr d\gamma d\beta d\alpha}{\int_0^{R_h} 2\pi r \varphi_h(r) dr}. \quad (5)$$

Первое упрощение используемой модели поглощения состоит в том, что все углы наклона плоскости частицы β от $-\pi/2$ до $\pi/2$ и ее ориентация относительно детектора α от 0 до π равновероятны, т.е. какая-либо упорядоченность в форме и расположении частиц порошка отсутствует. На пределы интегрирования должны быть наложены следующие ограничения. Допустимы такие сочетания α и β , при которых $f(\alpha, \beta) > 0$. Это условие означает, что фотон при движении в направлении детектора должен пересечь поверхность частицы, в обратном случае, при $f(\alpha, \beta) < 0$, пробег фотона можно считать бесконечно большим, и $I_h = 0$. Данное условие иллюстрирует второе упрощение в предлагаемой модели поглощения. Поверхность частицы, находящаяся “в тени” по отношению к детектору, не должна переходить в другую плоскость, допуская этим выход излучения зна-

чимой интенсивности. То есть протяженность плоскости частицы в направлении движения фотона к детектору должна быть больше или сопоставима с длиной пробега фотонов в материале. Также ограничение наложено на соотношение переменных в функции (4) и связано с тем, что область генерации радиуса R_h на глубине h может обрываться плоскостью частицы (рис. 2). В таком случае при использовании знака “минус” перед функцией $q(r, \gamma, \beta)$ должно выполняться условие $r < h/(\cos\gamma|\operatorname{tg}\beta|)$.

Для получения правильного количественного отношения интенсивность I_h^0 вышедших характеристических фотонов из слоя малой массовой толщины $\rho\Delta h$, расположенного на глубине h под горизонтальной плоскостью образца, определяли аналогично (5):

$$I_h^0 = \varphi(\rho h)(\rho\Delta h) \frac{\int_0^{R_h} \int_0^{R_h} \int_0^{R_h} \int_0^{R_h} 2\pi r \varphi_h(r) \exp[-\rho(\mu/\rho) f'(\alpha, \beta)(h \pm q'(r, \gamma, \beta))] dr d\gamma d\beta d\alpha}{\int_0^{R_h} 2\pi r \varphi_h(r) dr}. \quad (6)$$

Функции $f'(\alpha, \beta) = 1/\sin\psi$ и $q'(r, \gamma, \beta) = 0$ при любых значениях аргументов.

Функции плотности генерации характеристического излучения $\varphi(\rho h)$ и $\varphi_h(r)$ для разной энергии первичных электронов и разных глубин генерации h получены методами Монте-Карло. Зависи-

мость $\varphi(\rho h)$ от h описывали полиномом пятой–шестой степени, зависимость радиального распределения плотности генерации $\varphi_h(r)$ от r аппроксимировали подбором параметров функции Лоренца. Моделирование и вычисления в соответствии с выражениями (5), (6) проводили для нескольких точек на разной глубине h для слоя материала $\Delta h = 10$ нм. На рис. 3 приведен пример вычисления нескольких значений I_h^0 и I_h для карбида кремния SiC при энергии первичных электронов 3 и 20 кэВ. Суммарные интенсивности рентгеновского излучения, необходимые для вычисления Q в соответствии с формулой (1), равны отношению площадей под соответствующими кривыми.

Предлагаемая модель поглощения под случайно ориентированными поверхностями частиц неприменима для материалов, представляющих собой смесь порошков разного химического состава. Зерна материала должны быть однородны по элементному составу и плотности. Чтобы модель соответствовала экспериментальным данным, они должны быть получены при сканировании большой площади образца, включающей несколько сотен и более отдельных частиц.

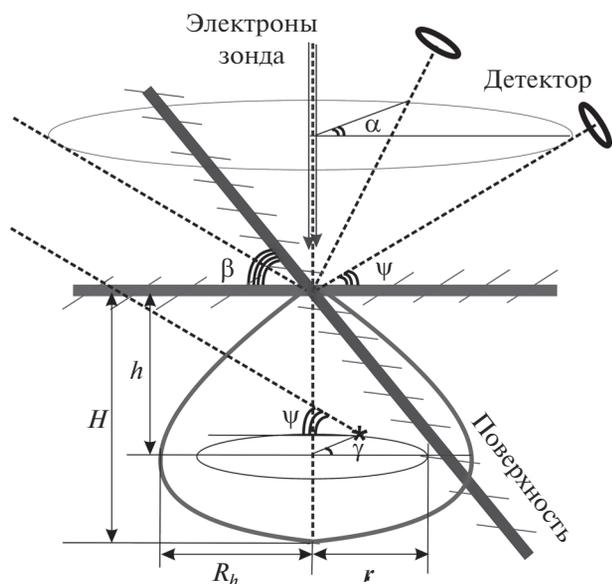


Рис. 2. Случай произвольного наклона и ориентации поверхности относительно детектора фотонов.

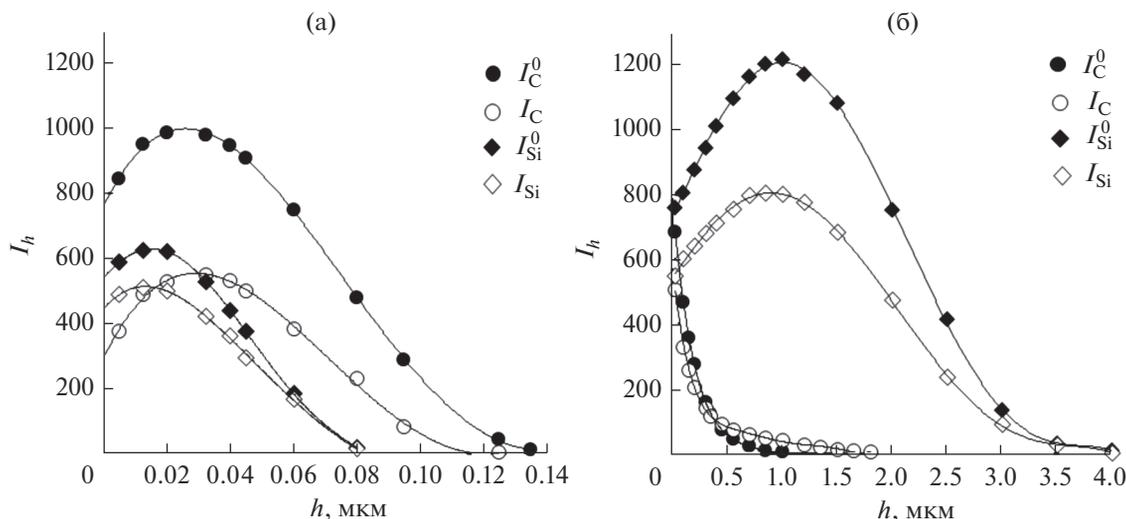


Рис. 3. Расчетные значения интенсивностей характеристических $K-L_3$ -линий фотонов углерода и $K-L_3$, $K-M_3$ -линий фотонов кремния, генерируемых на различных глубинах относительно горизонтальной и случайно ориентированной поверхности при энергии первичных электронов 3 (а) и 20 кэВ (б).

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для проверки модели, учитывающей поглощение рентгеновского излучения под совокупностью случайно ориентированных плоскостей поверхности частиц, были проведены расчеты в соответствии с (5), (6), (1), для нескольких материалов. При наличии нескольких линий серии излучения для всех материалов массовый коэффициент поглощения μ/ρ в формулах (5) и (6) был определен для линии с максимальной интенсивностью.

Теоретически полученные данные для карбида кремния SiC и касситерита SnO₂ сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 4. В случае SiC использованы рентгеновская линия углерода C($K-L_3$) и суммарный пик кремния Si($K-L_3$; $K-M_3$). Экспериментальные интенсивности I_C , I_{Si} получены на порошке, представляющем смесь шести размерных фракций в равном соотношении. Для оксида олова сравнение проведено для линии кислорода O($K-L_3$) и суммарного пика Sn($L_3-M_{5,4}$; L_3-N_5 ; L_2-M_4 ; L_1-M_3), включающего не менее 95% интенсивности излучения L-серии. Экспериментальные зависимости приведенного отношения Q интенсивностей линий касситерита получены для двух образцов с различающимся средним размером частиц.

Расчетные и экспериментально определенные величины Z хорошо соответствуют друг другу. Как и в случае отдельных размерных фракций карбида кремния (табл. 1), энергодисперсионный спектр смеси порошковых фракций демонстри-

рует правильное отношение интенсивностей линий ($Q = 1$) при ускоряющем первичные электроны напряжении ~ 10 кВ. Для порошков касситерита также не обнаруживается зависимость искажения спектра от размеров частиц, а проведение анализа при ускоряющем напряжении 18–19 кВ позволит получить корректные данные о составе.

Аналогичные зависимости для оксидов меди и цинка представлены на рис. 5. Анализ для меди и цинка проведен по двум рентгеновским сериям, включающим линии Cu, Zn($K-L_{2,3}$; $K-M_3$) и Cu, Zn($L_3-M_{4,5}$; L_2-M_4 ; L_3-M_1). Характеристические фотоны с близкими значениями энергии L-серии излучения меди и цинка в составе, соответственно, куприта и цинкита имеют также близкие коэффициенты ослабления. Также мало отличаются и коэффициенты ослабления излучения K-серии кислорода в данных материалах. Схожесть характера генерации и ослабления проявляется в подобии зависимости приведенного отношения интенсивностей от ускоряющего напряжения для пар линий O(K)/Cu(L) и O(K)/Zn(L).

Приведенные отношения интенсивностей для порошков простых сульфидов FeS₂ и Sb₂S₃ представлены на рис. 6. Исследование проведено для линий K-серии излучения серы S($K-L_3$; $K-M_3$), линий L-серии сурьмы Sb($L_3-M_{5,4}$; L_3-N_5 ; L_2-M_4 ; L_1-M_3) и линий двух серий железа Fe($L_3-M_{4,5}$; L_2-M_4 ; L_3-M_1) и Fe($K-L_{2,3}$; $K-M_3$). Эффект поглощения для пары рентгеновских линий S(K)/Sb(L) проявляется слабо и практически отсутствует при ускоряющих напряжениях ~ 30 кВ,

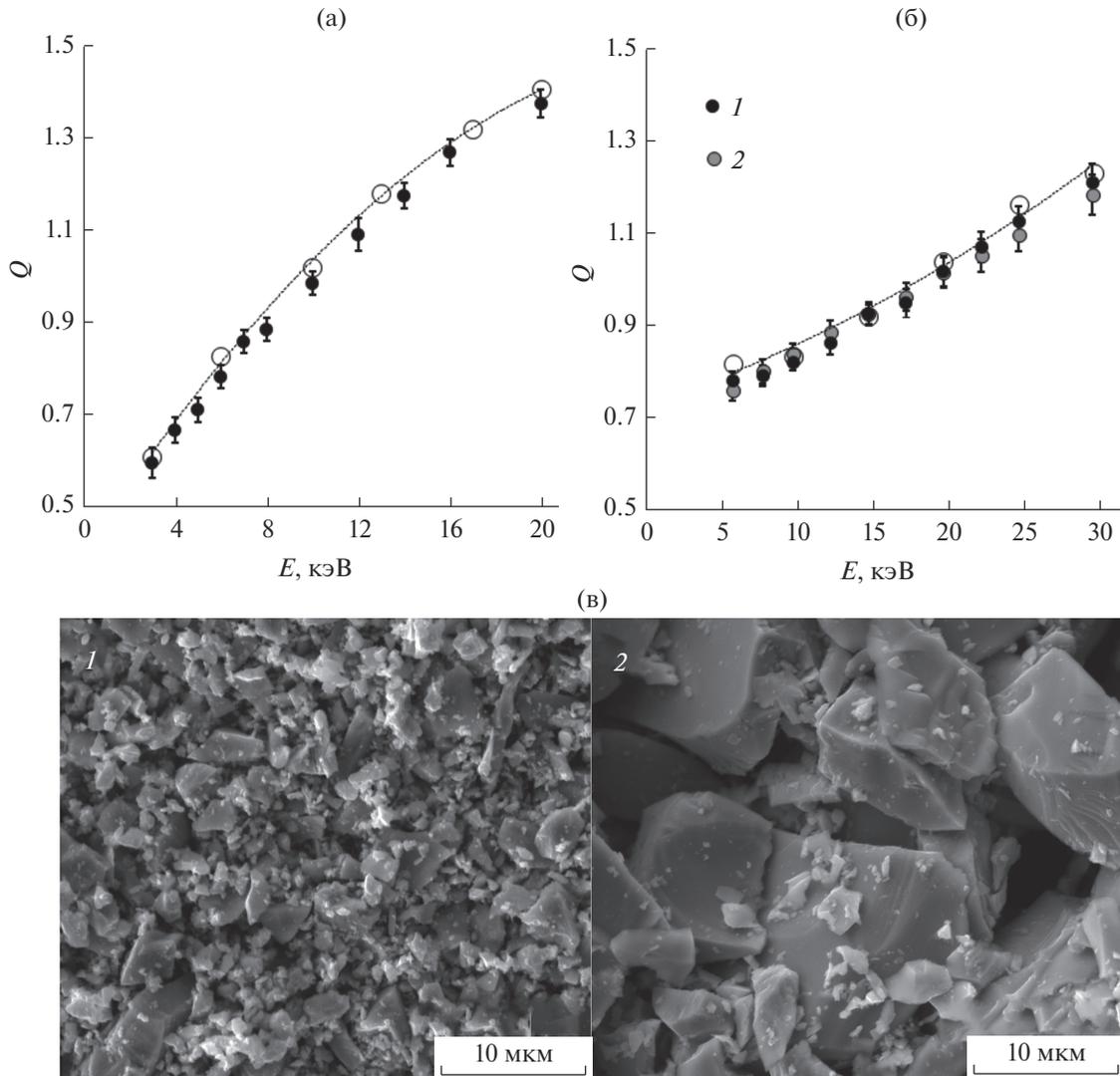


Рис. 4. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для $C(K)/Si(K)$ в SiC (а) и $O(K)/Sn(L)$ в SnO_2 (б). РЭМ-изображения (в) отдельных участков 1 и 2 области получения энергодисперсионных спектров SnO_2 .

по всей видимости, вследствие небольших различий в геометрии области генерации фотонов с энергией $E_{S(K)} = 2.31$ и $E_{Sb(L)} = 3.60$ кэВ и коэффициентах ослабления $(\mu/\rho)_{S(K)} = 985$ и $(\mu/\rho)_{Sb(L)} = 551$ см²/г. Обращает на себя внимание то, что нельзя обнаружить достоверную зависимость эффекта поглощения от энергии первичных электронов для пары рентгеновских линий $S(K)/Fe(K)$ в пирите.

Исследованы также трехэлементные соединения $FeAsS$ и $CuFeS_2$. Используются суммарные интенсивности рентгеновских линий мышьяка $As(K-L_{2,3}; K-M_{2,3})$ и $As(L_3-M_{5,4}; L_2-M_4; L_1-M_2; L_3-M_1)$. Из десяти возможных комбинаций диа-

гностических линий на рис. 7 показаны приведенные отношения интенсивностей для пяти пар линий. Небольшие вариации приведенного отношения интенсивностей вблизи $Q = 1$ для пары линий $Fe(L)/Cu(L)$ могут быть связаны только с экспериментальными погрешностями, и можно полагать, что для элементов с относительной разницей зарядового числа $(\Delta Z/Z)$ в пределах 10% эффектом поглощения в порошках можно пренебрегать. В частности, правильные отношения интенсивностей для пар линий и $Fe(L)/S(K)$ и $Cu(L)/S(K)$ наблюдаются при ускоряющем напряжении ~ 18 кВ. Экспериментальное значение Q , варьирующееся в пределах 1.00–1.06, соответствует и паре линий $Fe(K)/Cu(K)$, не представлен-

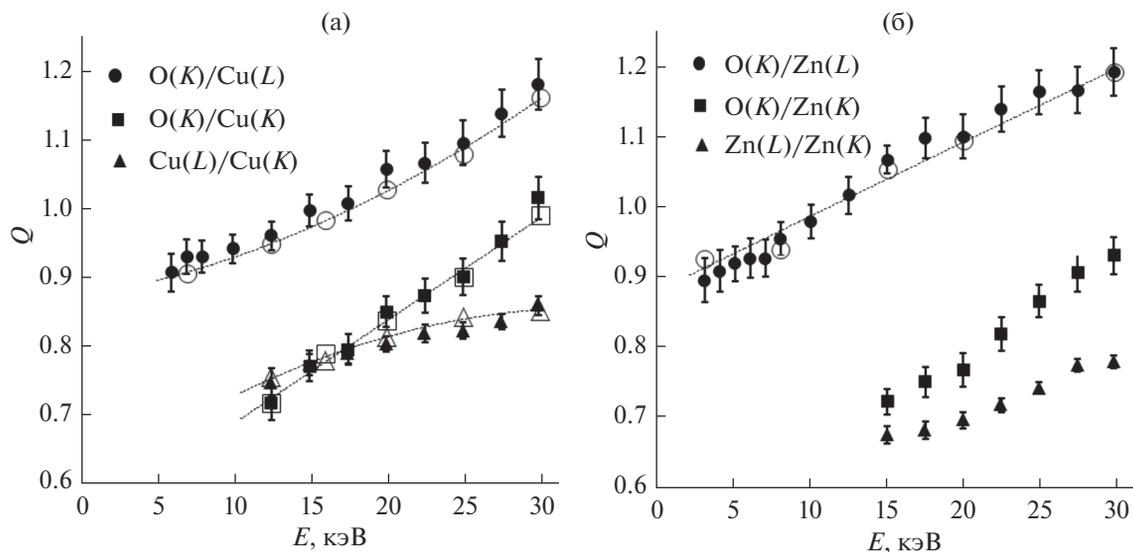


Рис. 5. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для Cu_2O (а) и ZnO (б).

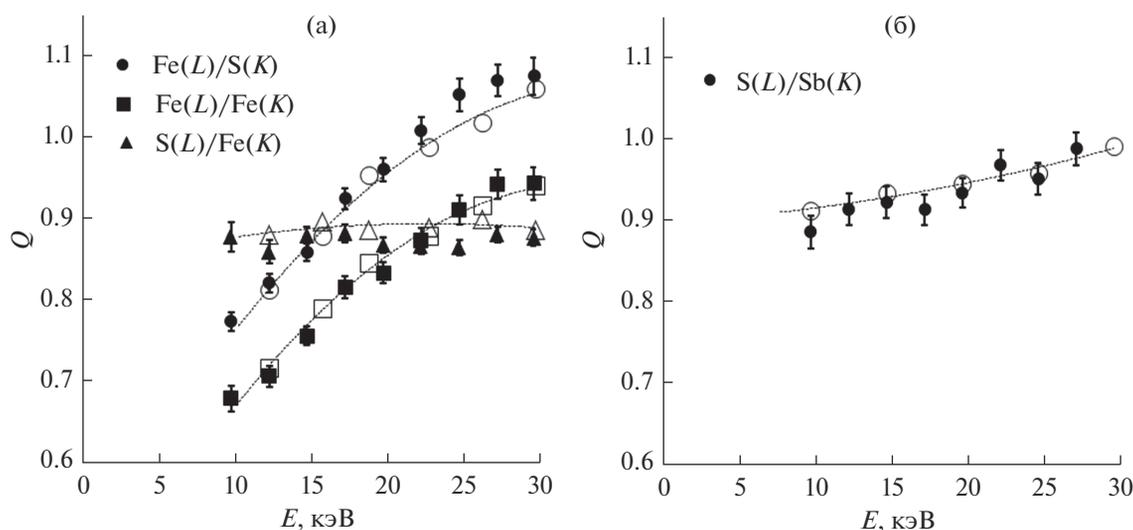


Рис. 6. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для FeS_2 (а) и Sb_2S_3 (б).

ной на графике. Напротив, эффект поглощения наблюдается для пары линий $\text{Fe}(L)/\text{As}(L)$, разность зарядовых чисел этих элементов составляет 24%. В данной ситуации одновременно получить правильное соотношение интенсивностей диагностических линий всех элементов невозможно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной особенностью энергодисперсионных спектров порошковых материалов является смещение относительных интенсивностей диагно-

стических линий по сравнению со спектрами материалов того же состава с горизонтальной полированной поверхностью. Выраженность и направление изменения относительных интенсивностей зависит как от свойств характеристических фотонов, таких как энергия и коэффициент ослабления, так и от энергии первичных электронов, которая обуславливает распределение области генерации рентгеновского излучения под поверхностью частиц порошка. Установлено, что в практике применения электронно-зондового элементного анализа влиянием неровности по-

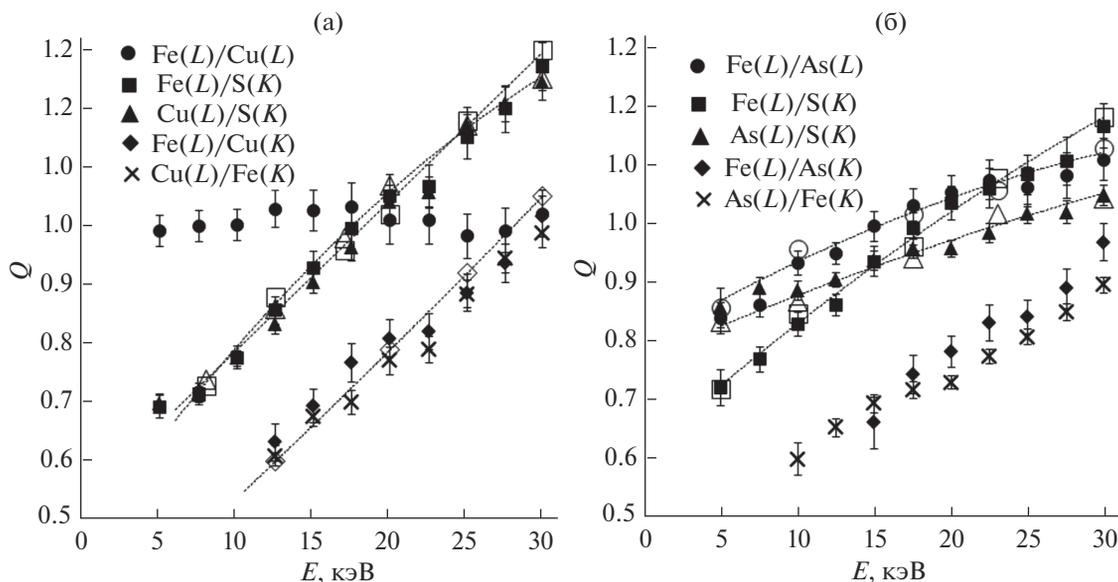


Рис. 7. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для CuFeS_2 (а) и FeAsS (б).

верхности на относительные интенсивности излучения элементов с близкими порядковыми номерами можно пренебречь. В большинстве же случаев корректный анализ элементного состава вещества в виде большого количества частиц случайного размера и геометрии возможен при определенных значениях энергии электронов зонда.

Ключевым фактором, влияющим на результаты анализа порошковых материалов, является поглощение рентгеновского излучения. Предложен алгоритм расчета ослабления интенсивности рентгеновских фотонов, учитывающий случайный наклон и ориентацию поверхности частиц. Несмотря на допускаемые упрощения, алгоритм позволяет получить теоретические данные о соотношении интенсивностей диагностических линий, не противоречащие экспериментальным результатам. Формула для вычисления интенсивности характеристического излучения, выходящего из образца, с учетом неровности поверхности может быть использована в программах моделирования рентгеновского излучения. Также формула может применяться в программном обеспечении аппаратуры для электронно-зондового анализа для коррекции отношения интенсивностей при исследовании порошковых материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

При исследовании использовано аналитическое оборудование Центра коллективного пользования "Диагностика микро- и наноструктур" (Facilities Sharing Centre "Diagnostics of Micro- and Nano Structures"). Авторы выражают благодарность С.В. Васильеву

(S.V. Vasilev), старшему научному сотруднику Ярославского филиала Физико-технологического института им. К.А. Валиева, за помощь в математических расчетах. Работа выполнена в рамках государственного задания Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН от Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 2. P. 493. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>
2. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. // Scanning. 2013. V. 35. № 3. P. 141. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
3. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 8. С. 1473. <https://doi.org/10.15372/GiG20150806>
4. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y.: Springer, 2018. 550 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
5. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. // Microscopy Microanal. 2013. V. 19.(S. 2). P. 1244. <https://doi.org/10.1017/S1431927613008210>
6. Handbook of X-Ray Spectrometry, 2nd ed., Revised and Expanded / Ed. Van Grieken R.E., Markowicz A.A. N.Y.: CRC Press, 2001. 984 p.
7. Newbury D.E. // Scanning. 2004. V. 26. P. 103. <https://doi.org/10.1002/sca.4950260302>
8. Armstrong J.T., Buseck P.R. // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 13. P. 2178. <https://doi.org/10.1021/ac60363a033>

9. *Armstrong J.T., Buseck P.R.* // X-Ray Spectr. 1985. V. 14. № 4. P. 172.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300140408>
10. *Armstrong J.T.* // Electron Probe Quantification / Eds. Heinrich K.J.F., Newbury D.E. N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 261.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2617-315>
11. *Gauvin R., Hovington P., Drouin D.* // Scanning. 1995. V. 17. № 4. P. 202.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950170401>
12. *Storms H.M., Janssens K.H., Torok S.B., Van Grieken R.E.* // X-ray Spectr. 1989. V. 18. P. 45.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300180203>
13. *Paoletti A., Bruni B.M., Gianfagna A. et al.* // Microscopy Microanal. 2011. V. 12. № 5. P. 710.
<https://doi.org/10.1017/S1431927611000432>
14. *Ritchie N.W.M.* // Microscopy Microanal. 2010. V. 16. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1017/S1431927610000243>
15. *Trincavelli J., Van Grieken R.E.* // X-Ray Spectr. 1994. V. 23. P. 254.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300230605>
16. *Labar J.L., Torok S. B.A.* // X-Ray Spectr. 1992. V. 21. P. 183.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300210407>
17. *Hovington P., Lagace M., Rodrigue L.* // Microscopy Microanal. 2002. V. 8(S. 2). P. 1472.
<https://doi.org/10.1017/S1431927602103990>
18. *Small J.A.* // J. Res. National Institute Stand. Technol. 2002. V. 107. № 6. P. 555.
19. *Drouin D., Couture A.R., Joly D. et al.* // Scanning. 2007. V. 29. № 3. P. 92.
<https://doi.org/10.1002/sca.20000>
20. *Drouin D., Hovington P., Gauvin R.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190103>
21. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190101>
22. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R. et al.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190104>

Accounting of Surface Roughness in Electron Probe Energy-Dispersive Analysis of Powder Materials

D. E. Pukhov^{1, *}, A. A. Lapteva²

¹*Valiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia*

²*Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

**e-mail: puhov2005@yandex.ru*

The features of electron probe energy dispersive spectra of several powder materials are studied. Comparing the experimental results with the literature data, the main factor affecting the results of the quantitative analysis is found to be the effect of the difference in absorption. To describe the features of X-ray intensity attenuation in powders, a theoretical model of absorption has been proposed and tested. In the described model, the surface of the specimen is considered as a combination of a large number of randomly oriented planes. Comparison of experimental data and results of modeling is carried out by analyzing the ratio of diagnostic lines intensities. The suggested model of characteristic radiation intensity attenuation in powders is in good agreement with experimental data. This mathematical method for taking into account surface roughness can be used in computer programs simulating X-ray characteristic radiation, and can be included in the software for electron probe analysis as an additional correction way when calculating the elemental composition of powder materials.

Keywords: characteristic radiation, photon intensity, photon energy, radiation attenuation, absorption modeling, density of generation, orientation of material particles, quantitative analysis.

УДК 539.12.04

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ В W И Ta-ПОКРЫТИЯХ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ D⁺ ИЛИ He⁺

© 2020 г. В. В. Бобков^{а, *}, Л. П. Тищенко^{а, **}, Ю. И. Ковтуненко^а,
А. Б. Цапенко^а, А. А. Скрипник^а, Л. А. Гамаюнова^а

^аХарьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, 61022 Украина

*e-mail: bobkov@karazin.ua

**e-mail: plip@karazin.ua

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 04.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

Методом термодесорбционной спектроскопии исследованы процессы накопления и термического выделения дейтерия и гелия для вольфрамового и танталового покрытий трехслойных композитов, включающих в себя подложку из нержавеющей стали и промежуточный слой титана, в зависимости от температуры образцов в процессе облучения 20 кэВ-ионами D₂⁺ или He⁺. Температура образцов (в интервале значений 290–870 К) влияет на характер спектров термической десорбции этих газов. С увеличением температуры значения концентрации и коэффициента захвата дейтерия и гелия в покрытиях обоих типов уменьшаются. Предположены механизмы накопления и термической десорбции дейтерия и гелия, а также образования дефектов кристаллической решетки. Дейтерий и гелий захватывается радиационными дефектами вакансионного типа, образуя газ-вакансионные комплексы. С увеличением температуры образцов в процессе облучения ионами D₂⁺ или He⁺ термодесорбция имплантированных газов, связанная с диссоциацией газ-вакансионных комплексов, миграцией частиц газов по междоузлиям к поверхности, рекомбинацией в молекулу D₂ для дейтерия и выходом в вакуум, усиливается.

Ключевые слова: радиационные дефекты, дейтерий, гелий, ионная имплантация, термодесорбция, вольфрамовые и танталовые покрытия на нержавеющей стали.

DOI: 10.31857/S1028096020090034

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам и тантал рассматриваются в работах [1–5] как материалы, которые могут быть использованы в защитных покрытиях компонентов, обращенных к плазме, в установках термоядерного синтеза с магнитным [1, 3–5] и инерционным удержанием плазмы [2]. Их предлагают использовать как в качестве отдельных материалов: W [1, 3, 5] и Ta [2, 3], так и в составе вольфрам-танталовых композитов [4] (с 10 и 20 ат. % Ta-волокон в W-матрице) и сплавов WTa₅ [5] (с 5 мас. % Ta). В работах [1, 2] отмечено, что одним из способов создания защитных покрытий для элементов конструкций, обращенных к плазме, может быть плазменное напыление на них вольфрама или тантала. Одним из преимуществ использования Ta и W является незначительное накопление в них изотопов водорода, а, следовательно, незначительное накопление радиоактивного трития

при воздействии плазменных потоков. Эта проблема интенсивно изучается [1–9] с целью повышения радиационной стойкости предлагаемых материалов и получения новых материалов с улучшенными параметрами. Ранее нами было проведено комплексное исследование процессов образования радиационных дефектов кристаллической решетки, захвата, удержания и термической десорбции дейтерия и гелия, ионно-имплантированных в вольфрамовые [6–9] и танталовые [10] покрытия при комнатной температуре.

В настоящей работе исследованы процессы, сопровождающие имплантацию ионов дейтерия и гелия в танталовое и вольфрамовое покрытия при различных температурах образцов. Показано влияние температуры образцов при облучении ионами D⁺ и He⁺ на захват, удержание и термодесорбцию имплантированных газов из покрытий. Проведено сравнение накопления и удержания

дейтерия и гелия при ионном облучении и термической десорбции этих газов для Ta и W-покрытий при последующем нагреве. Определены типы радиационных нарушений кристаллической решетки, показано их влияние на структурные особенности покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Проведены исследования вольфрамовых и танталовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления W и Ta-мишеней в атмосфере Ag при давлении 1.0 Па. Осаждение исследуемых покрытий осуществляли со скоростью 0.6 нм/с при температуре $T = 600$ К на подложку из нержавеющей стали толщиной 0.8 мм с напыленным на нее промежуточным слоем Ti толщиной менее 10 нм. Толщина покрытий составляла ~1.0 мкм (W) и ~1.5 мкм (Ta). Они имели поликристаллическую структуру со средним размером зерна около 60 нм. Образцы обозначали (н. ст. + W) или (н. ст. + Ta). Их облучали пучками ионов 20 кэВ He^+ или 20 кэВ D_2^+ (10 кэВ D^+) при плотности тока ~5 мкА/см² до доз Φ , равных $(1.0 \text{ и } 2.0) \times 10^{17}$ см⁻². Такие дозы облучения ионами D^+ или He^+ выбраны в связи с наиболее простым характером спектров термодесорбции дейтерия и гелия для вольфрамовых и танталовых покрытий при комнатной температуре. Влияние дозы облучения указанными ионами показано нами в работах [6, 7, 9, 10]. Ионы дейтерия имплантировали в покрытия при температурах образца T_0 : 290, 370, 440, 470, 500, 570 и 670 К, а ионы гелия при температурах T_0 : 290, 370, 670, 770 и 870 К. В табл. 1 приведены значения величины T_0 для исследованных вольфрамовых и танталовых покрытий. Приведены также значения величины Φ для ионов D^+ и He^+ . Согласно работе [11], средний проективный и полный пробеги ионов D^+ (10 кэВ) и He^+ (20 кэВ) в вольфрамовом и танталовом покрытиях имели значения около 60 и 160 нм соответственно, были сопоставимы для сравниваемых ионов и значительно меньше толщины покрытий. Профили распределения радиационных повреждений, создаваемых ионами D^+ и He^+ в кристаллической решетке W и Ta покрытий, были идентичны.

Для изучения накопления имплантированных гелия и дейтерия в вольфрамовом и танталовом покрытиях и их термодесорбции в вакуум, образования и отжига собственных радиационных дефектов кристаллической решетки и их взаимодействия друг с другом был использован метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Методом ТДС при помощи малогабаритного статического газового масс-спектрометра, калиброванного гелиевым натекателем ГЕЛИТ-1, были

получены спектры термодесорбции гелия и дейтерия ($m = 4$ а. е. м.). На основании данных [12] по сечению ионизации частиц гелия и дейтерия в источнике данного масс-спектрометра определяли значения концентрации C [см⁻²] и коэффициента захвата $\eta = C/\Phi$ имплантированных газов. Более подробное описание методики экспериментов содержится в работе [13].

Спектры термодесорбции атомов гелия и молекул дейтерия изучали при нагреве облученных образцов с постоянной скоростью $\alpha = 0.8$ К/с в температурном интервале 290–1800 К. Нагрев образцов проводили на Ta-ленте с приваренной к ней термопарами: либо хромель–алюмель, либо платина–сплав платины и 13% родия. Термопару платина–сплав платины и 13% родия использовали при измерении температуры в диапазоне 1650–1800 К. Пересчет температуры нагревателя–образец проводили по заранее отработанным градуировочным зависимостям значений температуры образца (T , К) от значений тока нагревателя (I , А), полученным, когда к образцу была приварена термопара одного или другого вида. Ошибка измерения температуры составляла ± 25 К. Спектры термодесорбции представляли собой зависимости количества S [см⁻²] частиц имплантированного газа, выделившегося при данной температуре нагрева T , от значения этой температуры. Давление в камере во время ТДС-анализа составляло 1.3×10^{-4} Па. Чувствительность использованной методики к определению количества частиц гелия и дейтерия была не хуже 2.0×10^{12} см⁻². При нагреве необлученных образцов в температурном интервале 290–1800 К максимальный фон интенсивности для ионов с $m = 4$ а. е. м. не превышал $S = 3.0 \times 10^{13}$ см⁻².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагреве исследованных образцов с имплантированным дейтерием или гелием наблюдается их термодесорбция из вольфрамовых и танталовых покрытий в вакуум. На рис. 1 приведены спектры термодесорбции дейтерия в вакуум из вольфрамового (рис. 1а) и танталового (рис. 1б) покрытий, облученных ионами D^+ до одной и той же дозы, но при различных температурах T_0 образцов. На рис. 2 приведены спектры термодесорбции гелия в вакуум из вольфрамового (рис. 2а) и танталового (рис. 2б) покрытий, облученных ионами He^+ до одной и той же дозы, но при различных температурах образцов.

Из полученных результатов следует, что характер спектров термодесорбции как дейтерия (рис. 1а, 1б), так и гелия (рис. 2а, 2б) из W и Ta-покрытий сохраняется с повышением температуры образцов при имплантации этих газов. Спектры термодесорбции имеют вид зависимостей с

Таблица 1. Параметры захвата и термодесорбции дейтерия и гелия из Ta и W-покрытий

Композитная структура	Ион	Условия облучения		$C, 10^{17} \text{ см}^{-2}$	$\Delta T, \text{ К}$	$T_{\text{max}}, \text{ К}$
		$T_0, \text{ К}$	$\Phi, 10^{17} \text{ см}^{-2}$			
н. ст. + Ta	D ⁺	290	2.0	0.041	500–1100	770
	D ⁺	370	2.0	0.037	450–1100	770
	D ⁺	470	2.0	0.026	480–1100	770
	D ⁺	570	2.0	0.015	600–1100	770
	D ⁺	670	2.0	0.01	690–1100	770
	He ⁺	290	1.0	0.81	900–1750	1660
	He ⁺	290	2.0	1.62	900–1750	1680
	He ⁺	370	2.0	1.62	1000–1750	1660
	He ⁺	670	2.0	1.40	1100–1750	1680
	He ⁺	770	2.0	1.34	1100–1750	1680
	He ⁺	870	2.0	1.20	1100–1750	1680
	н. ст. + W	D ⁺	290	2.0	0.12	450–1000
D ⁺		370	2.0	0.056	450–1000	645
D ⁺		440	2.0	0.079	460–1000	650
D ⁺		470	2.0	0.052	500–1000	645
D ⁺		500	2.0	0.039	520–1000	650
He ⁺		290	1.0	0.82	750–1750	1540
He ⁺		290	2.0	1.64	750–1750	1560
He ⁺		370	2.0	1.40	750–1750	1550
He ⁺		470	2.0	1.22	800–1750	1560
He ⁺		670	2.0	1.00	800–1750	1550
He ⁺		670	1.0	0.50	800–1750	1540
He ⁺		870	2.0	0.80	950–1750	1540
He ⁺	870	1.0	0.40	950–1750	1540	

одним пиком. Наибольшая термодесорбция дейтерия из всех облученных образцов наблюдается при значениях температуры T_{max} , близких к 645 К для вольфрамового покрытия и к 770 К для танталового покрытия. Наибольшая термодесорбция гелия зарегистрирована при значениях температуры $T_{\text{max}} \approx 1550 \text{ К}$ (W) и $T_{\text{max}} \approx 1670 \text{ К}$ (Ta).

С увеличением температуры T_0 при имплантации дейтерия и гелия уменьшается интенсивность пиков термодесорбции этих газов из покрытий обоих типов (рис. 1а, 1б и рис. 2а, 2б).

Значения температурных интервалов ΔT термодесорбции дейтерия и гелия, а также температуры T_{max} в максимуме пиков в спектрах их термодесорбции из Ta и W-покрытий для различных условий облучения приведены в табл. 1, из которой следует, что термодесорбция дейтерия из

вольфрамового покрытия начинается при температурах $T \geq 450 \text{ К}$ и заканчивается при $T \approx 1000 \text{ К}$, а из танталового покрытия начинается при температурах $T \geq 500 \text{ К}$ и заканчивается при $T \approx 1100 \text{ К}$. Термодесорбция гелия из вольфрамового покрытия, начинается при температурах $T \geq 750 \text{ К}$ и заканчивается при $T \approx 1750 \text{ К}$, а из танталового покрытия начинается при температурах $T \geq 900 \text{ К}$ и заканчивается при $T \approx 1750 \text{ К}$. Начало заметной термодесорбции как дейтерия, так и гелия из покрытий обоих типов смещается в область более высоких температур постимплантационного нагрева с увеличением температуры T_0 облучаемых образцов. Для всех значений температуры T_0 термодесорбция дейтерия по сравнению с гелием как из Ta, так и W-покрытий происходит при более низких температурах последующего после облучения нагрева образцов (табл. 1).

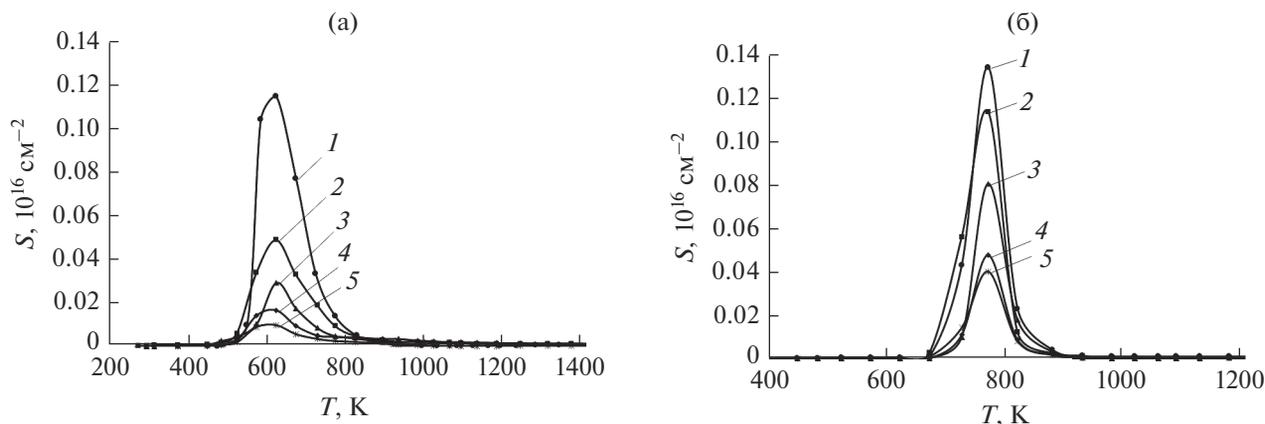


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из покрытий, находящихся при различных температурах T_0 при облучении ионами D^+ : а – W-покрытие при T_0 , К = 290 (1), 370 (2), 440 (3), 470 (4), 500 (5); б – Ta-покрытие при T_0 , К = 290 (1), 370 (2), 470 (3), 570 (4), 670 (5); $\alpha = 0.8$ К/с, $\Phi_D^+ = 2.0 \times 10^{17}$ см $^{-2}$, энергия ионов D^+ 10 кэВ.

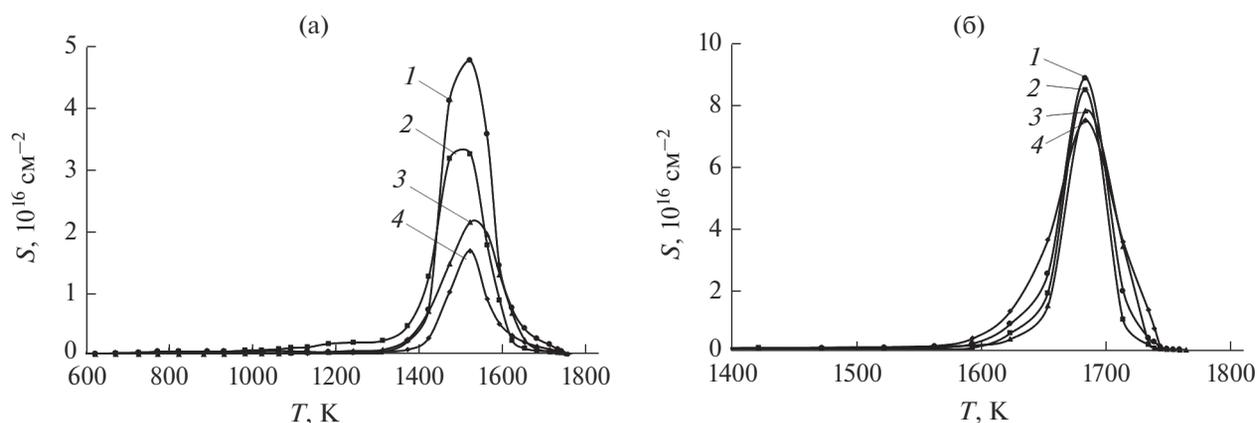


Рис. 2. Спектры термодесорбции гелия из покрытий, находящихся при различных температурах T_0 при облучении ионами He^+ : а – W-покрытие при T_0 , К = 290 (1), 370 (2), 670 (3), 870 (4); б – Ta-покрытие при T_0 , К = 290 (1) или 370 (2), 670 (3), 770 (4), 870 (4); $\alpha = 0.8$ К/с, $\Phi_{He^+} = 2.0 \times 10^{17}$ см $^{-2}$, энергия ионов He^+ 20 кэВ.

Значения концентраций C дейтерия и гелия для вольфрамовых и танталовых покрытий при различных значениях температуры T_0 образцов и дозы Φ облучения их ионами D^+ или He^+ представлены в табл. 1. На рис. 3 показаны зависимости коэффициента захвата η_D дейтерия от температуры облучаемых ионами D^+ образцов для танталового покрытия (кривая 1) и вольфрамового покрытия (кривая 2). Зависимости коэффициента захвата η_{He} гелия от температуры T_0 образца при облучении ионами He^+ показаны на рис. 4 для танталового покрытия (кривая 1) и для вольфрамового покрытия (кривая 2). Как видно из рис. 3, 4, наблюдается уменьшение величин η_D и η_{He} с увеличением T_0 образца как для Ta, так и W-покрытий.

В интервале изменения значений T_0 , равном 290–500 К, для вольфрамового покрытия по сравнению с танталовым покрытием проявляется более значительное уменьшение величины η_D (примерно в 15 и 2 раза соответственно).

В интервале изменения значений T_0 , равном 290–870 К, для вольфрамового покрытия по сравнению с танталовым покрытием уменьшения величин η_{He} более сопоставимы (примерно в 2 раза для W и 1.3 раза для Ta).

Как видно из рис. 3, 4 и табл. 1, при всех исследованных температурах T_0 образцов при облучении ионами He^+ и D^+ как для танталового покрытия, так и для вольфрамового покрытия значения концентрации C и коэффициента захвата η_{He} гелия намного больше аналогичных значений вели-

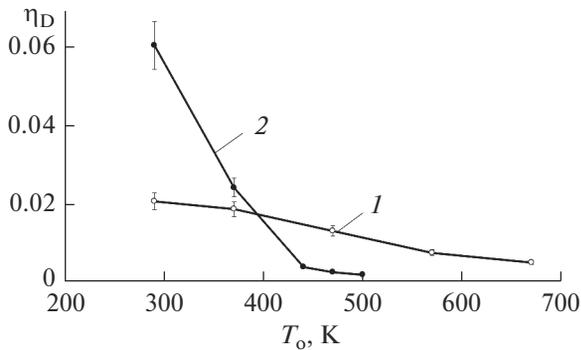


Рис. 3. Зависимости коэффициента захвата η_D дейтерия от температуры T_0 образцов при облучении ионами D^+ : 1 – Ta-покрытие, 2 – W-покрытие; $\Phi_D^+ = 2.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов D^+ 10 кэВ.

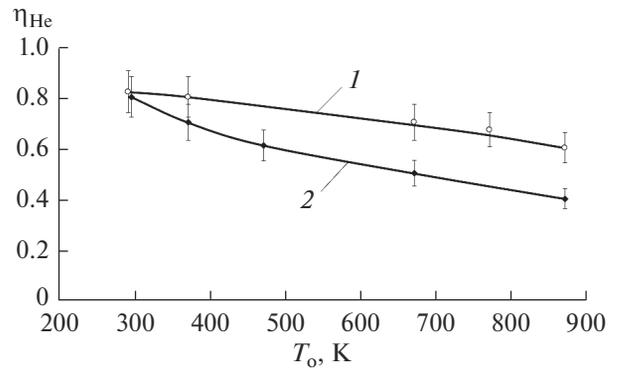


Рис. 4. Зависимости коэффициента захвата η_{He} гелия от температуры T_0 образцов при облучении ионами He^+ : 1 – Ta-покрытие, 2 – W-покрытие; $\Phi_{He}^+ = 2.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов He^+ 20 кэВ.

чин C и η_D для дейтерия. Дейтерий по сравнению с гелием накапливается в покрытиях из обоих металлов в меньшей концентрации и с коэффициентом захвата приблизительно на порядок ниже.

В работе предполагается, что для W и Ta-покрытий при комнатной температуре измеренное (рис. 4) максимальное значение коэффициента захвата гелия, равное 0.81–0.82 ($\pm 10\%$), свидетельствует о том, что оставшийся в образцах гелий с концентрацией $C \leq 0.2 \times \Phi_{He}^+$ десорбируется при температурах выше 1800 К.

В работе [14] при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было проведено исследование микроструктуры W-покрытий, содержащих имплантированные при комнатной температуре дейтерий или гелий. Было показано, что в покрытиях, облученных ионами D^+ ($\Phi_D^+ \leq 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) или He^+ ($\Phi_{He}^+ < 7.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), происходит образование междоузельных дислокационных петель и дислокационных сеток. Средний диаметр дислокационных петель составлял 5.0 нм, а плотность $3.2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ при $\Phi_D^+ = 6.0 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. При этом образования дейтериевых и гелиевых пузырьков не замечено. Гелиевые пузырьки были видны при $\Phi_{He}^+ \geq 7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Они имели средний диаметр 2.5 нм и плотность $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ при $\Phi_{He}^+ = 7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

ПЭМ-исследования в работах [15–18] также выявляют образование междоузельных дислокационных петель и дислокационных сеток при $T_0 = 300\text{--}350 \text{ К}$ в монокристаллическом W, облученном ионами D_2^+ (10 кэВ, $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) [18] и ионами H^+ (10 кэВ, $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) [15], в металлур-

гическом W(99.95%) и сверхчистом W(99.995%), облученном ионами He^+ (8 кэВ, $1 \times 10^{14} \leq \Phi_{He}^+ \leq 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) при $T_0 = 293 \text{ К}$ [16, 17]. С увеличе-

нием Φ_{He}^+ наблюдался рост среднего размера петель до 5.0 нм, а их плотность достигала значения $3.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Затем они накапливаются как запутанные дислокации. В работе [16] показано, что с увеличением температуры облучения 8 кэВ-ионами He^+ плотность петель резко падала, а их размер увеличивался. При температуре 873 и 1073 К

для доз $5.6 \times 10^{14} \leq \Phi_{He}^+ \leq 2.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ дислокационные петли быстро росли и переплетались друг с другом. Согласно работам [16, 17], в указанных выше образцах W, облученных 8 кэВ-ионами He^+ до $\Phi_{He}^+ \geq 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре, были заметны пузырьки гелия. В работе [16] была показана температурная зависимость значений дозы облучения ионами He^+ , при которых замечено образование гелиевых пузырьков в металлургическом W: для $T_0 = 293 \text{ К} - \Phi_{He}^+ \geq 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, для $T_0 = 873 \text{ К} - \Phi_{He}^+ \geq 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, для $T_0 = 1073 \text{ К} - \Phi_{He}^+ \geq 5.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Гелиевые пузырьки, образованные при комнатной температуре, имели средний диаметр около 2.5 нм и плотность большую, чем плотность дислокационных петель ($3.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$). В случае облучения при $T_0 = 873 \text{ К}$ пузырьки тех же размеров были выравнены вдоль плоскостей матрицы [110], а при $T_0 = 1073 \text{ К}$ большие пузырьки диаметром более 20 нм образуются вместе с пузырьками значительно меньших размеров (около 5 нм).

Авторы данной работы в предыдущих исследованиях W [6, 8, 13] и Ta [10] покрытий, облучен-

ных ионами D^+ или He^+ , приводят наиболее вероятные виды радиационных нарушений, механизмы их накопления и отжига, включая образование газовых пузырьков и термодесорбцию дейтерия и гелия из образцов в вакуум. Показано, что для облученных W и Ta-покрытий при комнатной температуре указанными ионами до доз $\Phi \leq 2.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ термодесорбция дейтерия наблюдается в основном пике при значениях температуры максимума $T_{\text{max}} \approx 645 \text{ К}$ для вольфрамового покрытия и $T_{\text{max}} \approx 770 \text{ К}$ для танталового покрытия. На основании значения величины энергии активации термодесорбции E_a дейтерия, которая составляет $E_a = 1.4 \text{ эВ}$ [6, 8, 19, 20] для вольфрамового покрытия, предположено, что образованные радиационные дефекты вакансионного типа захватывают дейтерий, образуя дейтерий-вакансионные комплексы. Термодесорбция дейтерия из W-покрытий может быть связана с диссоциацией таких комплексов, миграцией атомов дейтерия по междоузлиям к поверхности и последующей десорбцией D_2 в вакуум. Согласно [19, 20], энергия связи вакансий с дейтерием в вольфраме равна 1.1 эВ, а энергия миграции атомов дейтерия по междоузлиям составляет $E_{D,i}^m \approx 0.39 \text{ эВ}$. Работы [19, 20] также показали, что термодесорбция дейтерия имеет место преимущественно в пике с $T_{\text{max}} \approx 630 \text{ К}$, когда в W при комнатной температуре был имплантирован дейтерий до дозы $1.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Авторы этих работ связывают природу пика с освобождением дейтерия в результате диссоциации дейтерий-вакансионных комплексов DV_n , где $n = 4-10$, миграцией атомов дейтерия по междоузлиям к поверхности и последующей десорбцией D_2 в вакуум.

Термодесорбция гелия наблюдается в пике при значениях температуры максимума $T_{\text{max}} \approx 1550 \text{ К}$ для вольфрамового покрытия и $T_{\text{max}} \approx 1670 \text{ К}$ для танталового покрытия. Для вольфрамового покрытия, согласно проведенным расчетам [7], значение энергии активации термодесорбции гелия составляет $E_a \approx 4.2 \text{ эВ}$ в указанном пике. Согласно [21, 22], значение величины E_a близко к значению энергии диссоциации гелий-вакансионного комплекса типа HeV ($E_{HeV}^{\text{diss}} \approx 4.42 \text{ эВ}$). Диссоциация комплекса HeV включает освобождение He из вакансии с энергией связи $E_{HeV}^b \approx 3.9 \text{ эВ}$, миграцию атома гелия по междоузлиям к поверхности с энергией миграции $E_{He,i}^m \approx 0.28 \text{ эВ}$ и десорбцию He в вакуум. По-видимому, можно предположить, что пик термодесорбции гелия для вольфрамового покрытия связан с диссоциацией гелий-вакансионных комплексов типа HeV , меж-

доузельной диффузией гелия в кристаллической решетке W и десорбцией в вакуум. В работе [22] показано, что в вольфраме, облученном 60 кэВ He^+ до дозы $2.0 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, наблюдали термодесорбцию гелия при $T_{\text{max}} \approx 1500 \text{ К}$ и $T_{\text{max}} > 1873 \text{ К}$, которую авторы объясняли освобождением из моновакансий HeV и комплексов He_nV_m , где $n > m$.

Результаты проведенных в данной работе имплантаций ионов D^+ и He^+ в вольфрамовое и танталовое покрытие при повышенных температурах показывают влияние температуры T_0 облучаемых образцов на захват, удержание и термодесорбцию имплантированных газов из покрытий. Обнаружено, что вид спектров термодесорбции дейтерия или гелия в вакуум для исследованных покрытий изменяется следующим образом. Спектры термодесорбции этих газов описываются по-прежнему зависимостями с одним пиком. Значения концентраций и коэффициентов захвата дейтерия или гелия в покрытиях уменьшаются с увеличением температуры образцов при имплантации в них ионов D^+ или He^+ .

Для вольфрамового покрытия по сравнению с танталовым покрытием проявляется более значительное уменьшение величин η_D и η_{He} . Исходя из результатов сохранения характера (один пик) спектров термодесорбции дейтерия или гелия в вакуум для исследованных интервалов изменения температуры T_0 образцов, можно предположить, что природа образованных радиационных нарушений и механизмы их отжига могут быть одинаковыми. При высоких температурах, по аналогии с комнатной, в покрытиях из вольфрама и тантала в результате облучения ионами D^+ или He^+ образуются следующие радиационные нарушения: дефекты вакансионного типа, дислокационные петли внедрения и газ-вакансионные комплексы, являющиеся ловушками имплантированных газов. При увеличении температуры образцов в процессе облучения ионами, а также при последующем постимплантационном нагреве термодесорбция дейтерия и гелия, связанная с диссоциацией газ-вакансионных комплексов, миграцией частиц газов по междоузлиям к поверхности и выходом в вакуум, усиливается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы накопления дейтерия и гелия, образования радиационных дефектов кристаллической решетки в вольфрамовом и танталовом покрытиях при различных температурах при облучении их ионами D^+ и He^+ . Изучены спектры термической десорбции дейтерия и гелия в вакуум, определены концентрации и коэф-

коэффициенты захвата этих газов в покрытиях. Спектры термодесорбции дейтерия и гелия описываются зависимостями с одним пиком. Максимумы десорбции дейтерия при этом наблюдаются при $T_{\max} \approx 645$ К для вольфрамового покрытия и $T_{\max} \approx 770$ К для танталового покрытия. Максимальная десорбция гелия происходит при $T_{\max} \approx 1550$ К для вольфрамового покрытия и $T_{\max} \approx 1670$ К для танталового покрытия.

Значения концентрации и коэффициентов захвата η_D дейтерия и η_{He} гелия уменьшаются с увеличением температуры T_0 покрытий в процессе облучения ионами D^+ и He^+ . В одинаковых сравниваемых интервалах изменения T_0 для вольфрамового покрытия по сравнению с танталовым покрытием наблюдается более значительное уменьшение величины η_D (примерно в 15 и 2 раза соответственно), в то время как уменьшение величины η_{He} для вольфрамового покрытия по сравнению с таковым для танталового покрытия более близко по своему значению (примерно в 2 и 1.3 раза соответственно).

Предложены возможные механизмы накопления и термической десорбции дейтерия и гелия, а также образования радиационных дефектов кристаллической решетки. Дейтерий и гелий, по-видимому, захватывается радиационными дефектами вакансионного типа, образуя газ-вакансионные комплексы. При увеличении температуры образцов в процессе облучения ионами, а также при последующем постимплантационном нагреве термодесорбция дейтерия и гелия, связанная с диссоциацией газ-вакансионных комплексов, миграцией частиц газов по междоузлиям к поверхности и выходом в вакуум, усиливается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева А.В. // ВАНТ. Сер. термояд. синтез. 2009. Вып. 4. С. 54.
2. Taylor L.H., Green L. // Fusion Eng. Des. 1996. V. 32–33. P. 105.
3. Hirai T., Philipps V., Tanabe T., Wada M., Huber A., Brezinsek S., von Seggern J., Linke J., Ohgo T., Ohya K., et al. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. Part 1. P. 79.
4. Dias M., Mateus R., Catarino N., Franco N., Nunes D., Correia J.B., Carvalho P.A., Hanada K., Sârbu C., Alves E. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 442. Issues 1–3. P. 69.
5. Makhlai V.A., Garkusha I.E., Linke J., Malykhin S.V., Aksenova N.N., Byrka O.V., Herashchenko S.S., Surovitskiy S.V., Wirtz M., // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 116.
6. Bobkov V.V., Onishchenko A.V., Sobol O.V., Starovoitov R.I., Kovtunenکو Yu.I., Logachev Yu.E., and Tishchenko L.P. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2010. V. 4. № 5. P. 852.
7. Bobkov V.V., Tishchenko L.P., Onishchenko A.V., Zubarev E.N., Starovoitov R.I., Kovtunenکو Yu.I., Logachev Yu.E., and Gamayunova L.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2011. V. 5. № 4. P. 806.
8. Bobkov V.V., Starovoitov R.I., Tishchenko L.P., Kovtunenکو Yu.I., and Gamayunova L.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2014. V. 8. № 5. P. 853.
9. Azarenkov N.A., Bobkov V.V., Tishchenko L.P., Starovoitov R.I., Kovtunenکو Yu.I., Logachev Yu.E., Gamayunova L.A. // Probl. Atom. Sci. and Technology. Ser.: Plasma Physics (22). 2016. № 6. P. 73.
10. Bobkov V.V., Tishchenko L.P., Kovtunenکو Yu.I., Tsapenko O.B., Skrynik A.O., Logachev Yu.E., Gamayunova L.A. // Probl. Atom. Sci. and Technology. Ser.: Plasma Physics (118). 2018. № 6. P. 63.
11. Ziegler J.F., Biersack J.P., and Ziegler M.D. // Ion Implantation Techniques: Lectures Given at the Ion Implantation School in Connection with Fourth International Conference on Ion Implantation: Equipment and Techniques Berchtesgaden, Fed. Rep. of Germany, September 13–15, 1982. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982). S. 122.
12. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968. 305 с.
13. Тищенко Л.П., Перегон Т.И., Ковтunenکو Ю.И., Бобков В.В., Онищенко А.В., Старовойтов Р.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1197.
14. Бобков В.В., Старовойтов Р.И., Тищенко Л.П., Zubarev E.H., Ковтunenکو Ю.И., Логачев Ю.Е. // Труды XX Межд. конф. ВВП-2011. Звенигород, Россия, 25–29 августа, 2011 (Москва, 2011). Т. 2. С. 61.
15. Arkhipov I.I., Kanashenko S.L., Sharapov V.M., Zalavutdinov R.Kh., Gorodetsky A.E. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363–365. P. 1168.
16. Iwakiri H., Yasunaga K., Morishita K., Yoshida N. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 283–287. P. 1134.
17. Watanabe Y., Iwakiri H., Yoshida N., Morishita K., Kohyama A. // Nucl. Instrum. Methods. B. 2007. V. 255. P. 32.
18. Nagata S., Takahiro K., Horiike S., Yamaguchi S. // J. Nucl. Mater. 1999. V. 266–269. P. 1151.
19. Efimov V.S., Gasparyan Yu.M., and Pisarev A.A. // Proceedings of the 20th International Conference on Ion-Surface Interactions, Zvenigorod, Russia, August 25–29, 2011 (Moscow, 2011). V. 1. P. 306.
20. Eleveld H., van Veen A. // J. Nucl. Mater. 1994. V. 212. P. 1421.
21. Курсанов В.В. Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. Ленинград: Наука, 1980. 214 с.
22. Debelle A., Lhuillier P.-E., Barthe M.-F., Sauvage T., Desgardin P. // Nucl. Instrum. Methods. B. 2010. V. 268. P. 223.

Temperature Dependence of Deuterium and Helium Retention in W and Ta Coatings during D⁺ or He⁺ Ions Irradiation

V. V. Bobkov^{1, *}, L. P. Tishchenko^{1, **}, Yu. I. Kovtunenکو¹, A. B. Tsapenko¹,
A. A. Skrypnik¹, L. A. Gamayunova¹

¹*V. Karazin Kharkov National University, Kharkov, 61022 Ukraine*

**e-mail: bobkov@karazin.ua*

***e-mail: plip@karazin.ua*

The thermal desorption spectrometry was used to study the processes of accumulation and thermal release of deuterium and helium for tungsten and tantalum coatings of three-layer composites, which include a stainless-steel substrate and an intermediate titanium layer, depending on the temperature of the samples during irradiation with 20 keV D₂⁺ or He⁺ ions. The samples temperature in the range of 290–870 K influenced the thermal desorption spectra of these gases. With the temperature of the samples increase the concentration and capture coefficient of deuterium and helium in the coatings of both types decrease. The mechanisms of accumulation and thermal desorption of deuterium and helium, as well as the formation of defects in the crystal lattice were suggested. Deuterium and helium were captured by radiation defects of the vacancy type, forming gas–vacancy complexes. With the increase of the samples temperature during irradiation by D₂⁺ or He⁺ ions, the thermal desorption of implanted gases as the result of the dissociation of gas vacancy complexes, the migration of gas particles along the lattice interstitials to the surface, recombination into the D₂ molecule for deuterium, and escape to the vacuum, was enhanced.

Keywords: radiation defects, deuterium, helium, ion implantation, thermal desorption, tantalum and tungsten coatings on stainless-steel substrate.

УДК 629.7:067:537.2:621.38

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА, ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ

© 2020 г. Р. Х. Хасаншин^{a, b, *}, Л. С. Новиков^c, Д. А. Применко^b

^aАкционерное общество “Композит”, Королев, Московская область, 141070 Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rhkhas@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Методами атомно-силовой микроскопии исследованы структурные изменения поверхности образцов стекла К-208, облученных протонами с энергией 20 и 30 кэВ в вакууме (10^{-4} Па). Установлено, что на поверхности стекла К-208, облученного протонами с энергией 30 кэВ при плотности потока $\varphi_p = 4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и флуенсах $\Phi_p = (1.1 \times 10^{15} - 6.6 \times 10^{15}) \text{ см}^{-2}$, образуются микротрещины, размеры которых растут с увеличением флуенса. Авторы полагают, что образование микротрещин обусловлено: появлением в поверхностном слое растягивающих напряжений в результате перестройки микроструктуры стекла, вызванной миграцией ионов натрия в поле внедренного заряда; формированием газонаполненных пузырьков; переносом массы к облучаемой поверхности и, возможно, выходом к облучаемой поверхности перколяционных каналов натрия и кислорода. Показано, что при тех же значениях φ_p и Φ_p облучение стекла К-208 протонами с энергией 20 кэВ не приводит к образованию микротрещин.

Ключевые слова: протонное облучение, стекло К-208, уплотнение стекла, атомно-силовая микроскопия, микротрещина, структура поверхности, полевая миграция ионов, газонаполненные пузырьки.

DOI: 10.31857/S1028096020090113

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время силикатные стекла часто используют в условиях повышенных радиационных нагрузок, обусловленных воздействием потоков заряженных частиц. В качестве примеров могут служить стекла, применяемые в космических аппаратах и подвергающиеся воздействию неэкранированного космического излучения [1–3]. Такие стекла используются в различных детекторах, линзах и призмах, а также в качестве защитных покрытий элементов солнечных батарей и терморрадиаторов.

Для придания силикатному стеклу необходимых свойств в его состав вводят оксиды щелочных металлов. Например, добавление оксида натрия (Na_2O) снижает температуру варки, ускоряет процесс стеклования и способствует осветлению стекла. Оксид калия (K_2O) вводят для снижения склонности стекла к кристаллизации, улучшения светопропускания и придания ему блеска. Облучение стекла способно изменить его состав [4–6], морфологию облучаемой поверхности [7–10],

плотность [11–13] и микроструктуру стекла, привести к образованию в нем газонаполненных пузырьков [13–16], к генерации радиационных центров окраски, к аккумулярованию инжектированных зарядов [17, 18], а также сопровождаться другими, часто взаимосвязанными, процессами.

Образование молекулярного кислорода, наблюдаемое в боросиликатных стеклах, облученных как электронами [13–16], так и ионами He [19], Ar [20], Kr [21] и Xe [22], можно объяснить миграцией ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ и K^+) в поле инжектированного заряда. Их полевая миграция играет ключевую роль в перестройке микроструктуры стекла и высвобождении атомов не мостикового кислорода. В частности, в [13] показано, что облучение электронами с энергией 50 кэВ приводит к уплотнению стекла, содержащего Na и K, во всем исследованном диапазоне значений флуенса от 1.3×10^{17} до $1.99 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что уплотнению стекла, как и образованию пузырьков с O_2 , предшествовало перераспределение ионов Na^+ . Кроме того, превраще-

ние боратов тетрагональной группы (BO_4) в бораты тригональной группы (BO_3) также рассматривается как один из механизмов, приводящих к образованию молекулярного кислорода [23]. Воздействии электронов приводит также к увеличению полимеризации в облучаемом слое стекла, к уменьшению среднего угла связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [15, 16, 24–26]. Основные эффекты электронного и ионного облучения во многом связаны с перераспределением в стеклах ионов щелочных металлов [13–16, 19–26].

Формирование в облучаемом стекле механических напряжений может быть обусловлено неравномерным распределением выделенной в нем энергии воздействующего излучения, перестройкой микроструктуры стекла, образованием газонаполненных пузырьков и так далее. Так, уплотнение приповерхностного слоя стекла под действием заряженных частиц средних энергий может приводить к появлению в нем растягивающих напряжений и, когда они достигают значений, превышающих предел прочности стекла, происходит его растрескивание. В [27, 28] исследовано образование трещин в поверхностных слоях натрий-силикатного стекла под действием мощного ионного пучка. Возникновение трещин и разрушение стекла объясняют наличием в приповерхностной области растягивающих остаточных механических напряжений. Так же трактуют появление трещин на поверхности натриево-известковых стеклянных пластин толщиной 6 мм, облученных протонами с энергией 480 кэВ [29]. В настоящее время в литературе отсутствуют результаты исследований подобных эффектов при воздействии на стекло протонов с энергией, характерной для горячей магнитосферной плазмы.

Таким образом, повреждения, вызванные облучением, могут изменить как физические, так и химические свойства стекла. Понимание роли эффектов облучения в микроструктурной эволюции стекла имеет решающее значение для прогнозирования изменения его характеристик после длительного взаимодействия, например, с окружающей космической плазмой. Бомбардирующие частицы инжектируют в стекло энергию, импульс, заряд, а в случае ионного облучения и ионы атомов. Происходящие при этом изменения структуры стекла часто носят общий характер, и можно ошибочно предположить, что природа радиационно-индуцированных дефектов не зависит от конкретной характеристики излучения. Однако результаты экспериментов, представленные в настоящей работе, показывают, что изменения морфологии стекла К-208 после воздействия протонов с энергией 20 и 30 кэВ при одинаковых интенсивностях, длительности и условиях облучения могут принципиально отличаться. Эти результаты, не упоминавшиеся до на-

стоящего времени в литературе, очень важны для прогнозирования стойкости защитных стекол космических аппаратов к воздействию горячей магнитосферной плазмы.

При испытаниях диэлектрических материалов внешних поверхностей высокоорбитальных спутников на стойкость к факторам электростатических разрядов, обусловленных действием горячей магнитосферной плазмы, образцы материалов подвергают электронно-протонному облучению с энергией частиц $E_e = 15$ кэВ и $E_p = 30$ кэВ. Для интерпретации результатов воздействия такой модельной плазмы необходимо изучить эффекты воздействия на материал ее отдельных компонентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах в качестве образцов использовали защитные покрытия солнечных батарей космических аппаратов – стеклянные пластины размерами $40 \times 40 \times 0.17$ мм. Исследуемое стекло К-208 имеет следующий состав: SiO_2 – 69.49; B_2O_3 – 11.93; Al_2O_3 – 4.00; K_2O – 4.25; Na_2O – 10.33; CeO_2 – 2.00 мол. % (сверх 100%). Пластины нарезают из ленты, которую вытягивают через валки из расплава стекла К-208 и отжигают для снятия остаточных механических напряжений после вытяжки. Такие пластины являются удобными модельными образцами для исследования влияния радиации на структуру поверхности стекла. Это связано с тем, что технология изготовления позволяет брать для экспериментов образцы одинакового химического состава с шероховатостью поверхности порядка 1 нм (рис. 1).

Облучение проводили в вакуумной камере испытательного стенда УВ-1/2 АО “Композит” при давлении 10^{-4} Па. Для этого пластины прикрепляли к полированной поверхности металлического столика, термостатированного при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Облучали всю поверхность образца. Распределение плотности потоков частиц по поверхности столика контролировали с помощью 25 цилиндров Фарадея. Неравномерность пучка на столике диаметром 200 мм не превышала 10%.

Поверхности образцов до и после облучения исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-Multi-Technique SPM. Исследования проводились на девяти группах образцов, параметры облучения которых представлены в табл. 1. На образцы группы № 9 одновременно с протонами воздействовали еще и электроны с энергией $E_e = 5$ кэВ. При плотности потока $\phi_e = 1.84 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ флуенс электронов составил $\Phi_e = 9 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

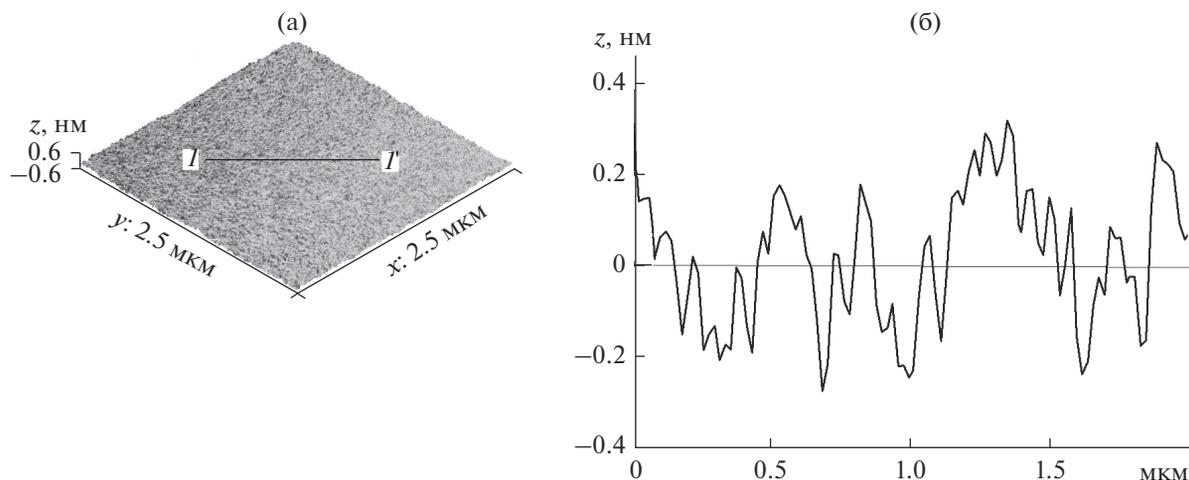


Рис. 1. АСМ-изображение необлученного образца: а – 3D-изображение фрагмента поверхности 2.5×2.5 мкм; б – сечение фрагмента вдоль линии I–I'.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При подготовке экспериментов были проведены предварительные расчеты с помощью программы GANT-4, показавшие, что при толщине стекол 170 мкм через них не проникают электроны и протоны с энергией до 0.20 и 4.5 МэВ соответственно. Следовательно, стекла такой толщины служат надежной защитой от той части протонного излучения, которая вносит основной вклад в дозовые нагрузки на материалы, используемые на поверхностях высокоорбитальных спутников.

При исследовании поверхности первых шести групп облученных образцов, помимо микровыступов (газонаполненных пузырьков), которые наблюдались на К-208 после облучения протонами с $E_p = 20$ кэВ [9, 10], были обнаружены микротрещины. В качестве иллюстрации на рис. 2 изображен фрагмент поверхности образца из второй группы с микротрещиной в центре. С увеличением флуенса протонов характер образующихся на образцах дефектов не меняется, а их линейные размеры возрастают. Это подтверждают изображения фрагментов поверхностей образцов групп № 2, 4 и 5 (рис. 2–4). Необходимо отметить, что при проведении дополнительных экспериментов микротрещины с линейными размерами до нескольких десятков микрометров наблюдались на стекле К-208, облученном протонами с $E_p = 30$ кэВ при значениях $\phi_p = 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Phi_p = 1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 5 изображен фрагмент поверхности образца из группы № 7, облученного протонами с $E_p = 20$ кэВ с той же плотностью потока и флуенсом, что и образцы второй группы. Из сравнения изображений, представленных на рис. 2 и 5, видно, что во втором случае концентрация микровыступов на образце почти в три раза больше, но они

имеют меньшие размеры, и на его поверхности нет дефектов, подобных микротрещинам.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в силикатном стекле каждый мостиковый кислород связывает два атома кремния ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). Однако присутствие ионов щелочных металлов приводит к локальному разрушению микроструктуры стекла и к появлению не мостиковых атомов кислорода. Такие атомы, связанные с ближайшим ионом Na^+ ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$) или K^+ ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{K}^+$), служат для поддержания локальной нейтральности заряда. Поэтому пространственное перераспределение ионов щелочных металлов сопровождается высвобождением не мостиковых атомов кислорода, которые в дальнейшем способны мигрировать и скапливаться в окрестностях дефектов сетки стекла, образуя газонаполненные пузырьки.

Таблица 1. Параметры облучения образцов

№ группы	E_p , кэВ	ϕ_p , $10^{-10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Φ_p , 10^{-15} см^{-2}
1	30	4.50	1.1
2	30	4.50	2.2
3	30	4.50	3.3
4	30	4.50	4.4
5	30	4.50	5.5
6	30	4.50	6.6
7	20	4.50	2.2
8	20	6.75	3.3
9	20	6.34	3.1

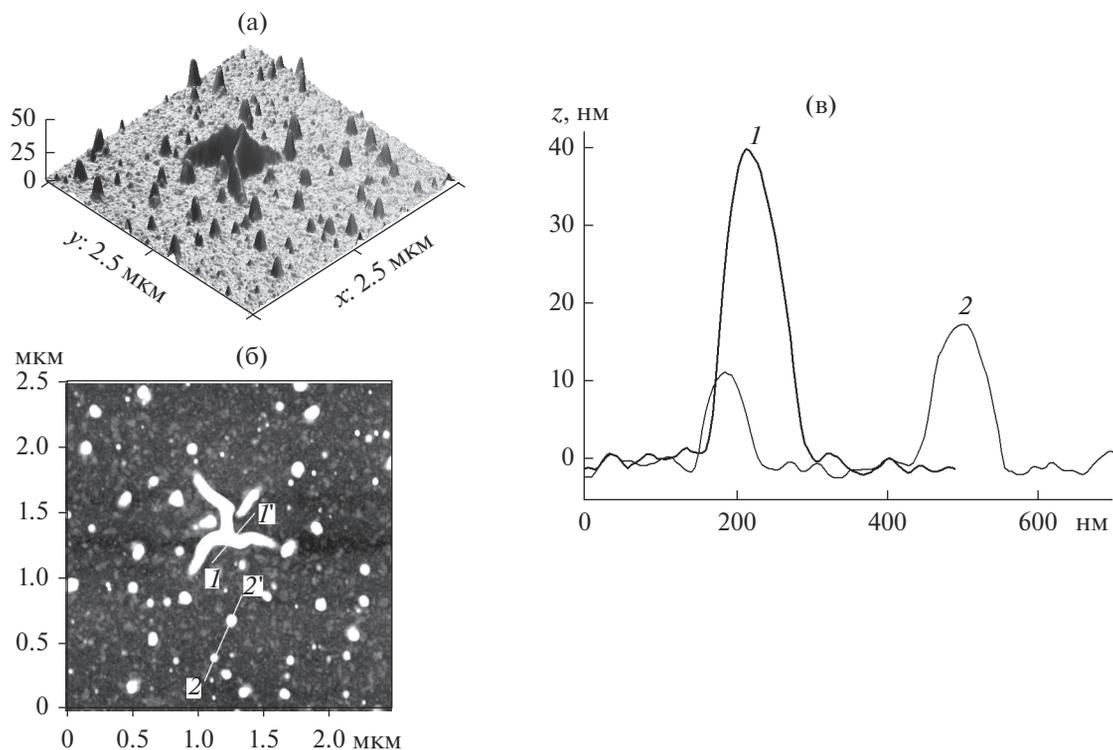


Рис. 2. АСМ-изображение образца второй группы: а, б – 3D- и 2D-изображения фрагмента поверхности 2.5×2.5 мкм; в – сечения вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

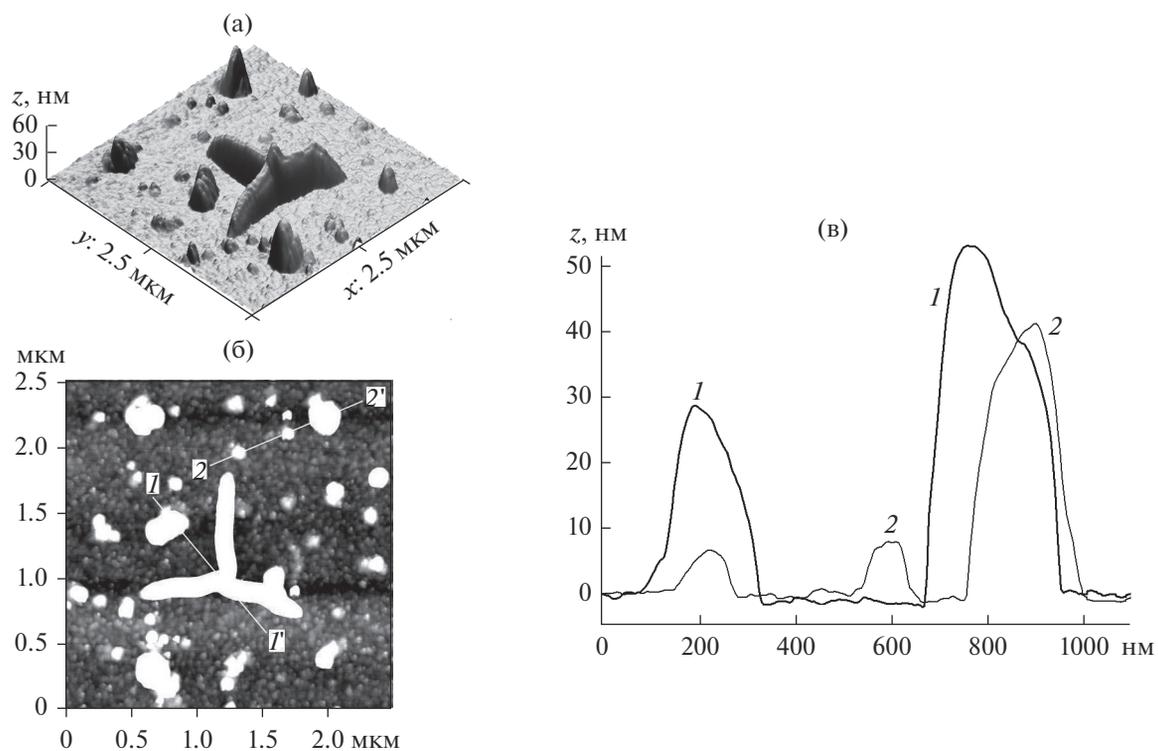


Рис. 3. АСМ-изображение образца четвертой группы: а, б – 3D- и 2D-изображения фрагмента поверхности 2.5×2.5 мкм; в – сечения вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

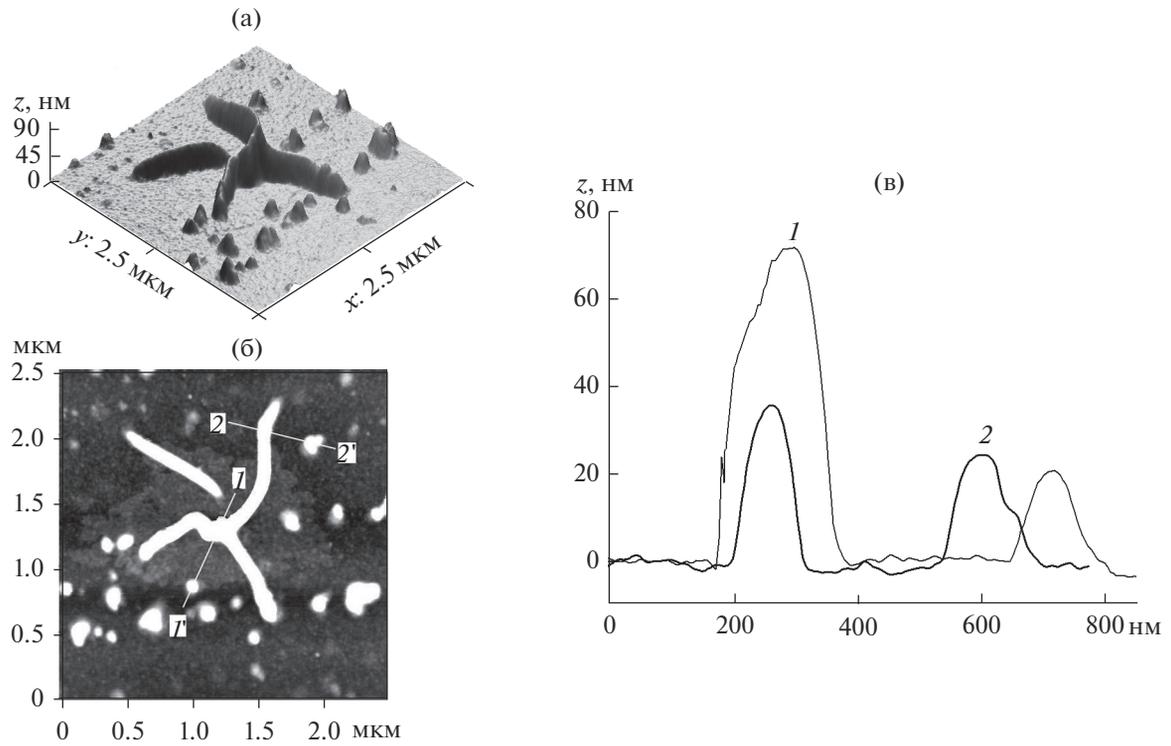


Рис. 4. АСМ-изображение образца пятой группы: а, б – 3D- и 2D-изображения фрагмента поверхности 5×5 мкм; в – сечения вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

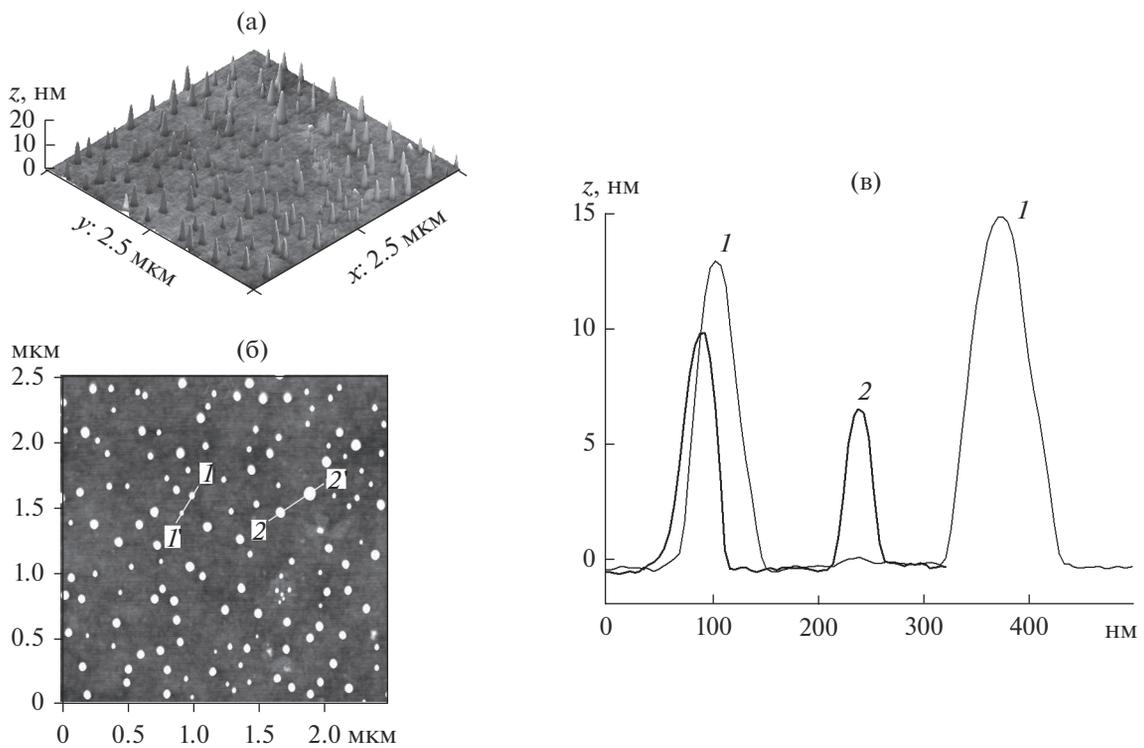


Рис. 5. АСМ-изображение образца седьмой группы: а, б – 3D- и 2D-изображения фрагмента поверхности 2.5×2.5 мкм; в – сечения вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

Таблица 2. Характерные размеры микротрещин (L и H) и микровыступов (D и h)

№ группы	L , мкм	H , нм	D , нм	h , нм
1	0.40	22	180	18
2	0.75	43	190	23
3	1.20	50	200	25
4	1.50	58	205	26
5	1.75	80	210	30
6	3.20	83	210	33
7	0	0	120	10
8	0	0	140	13
9	0	0	130	12

Для ковалентной связи Si–O по сравнению с ионной O–Na⁺ или O–K⁺ характерны высокие значения упругих постоянных при сопоставимых значениях энергии связи. Поэтому энергия активации смещения ионов Na⁺ $\Delta E_{sNa} = 0.10$ эВ [30] и K⁺ $\Delta E_{sK} = 0.35$ эВ [31] значительно меньше энергии активации смещения атомов кислорода. Ионный радиус кислорода $r_i = 1.37$ Å меньше, чем у K⁺, но больше чем у Na⁺, который изменяется от 1.00 до 1.24 Å с ростом координационного числа от 5 до 9. Минимальный радиус K⁺ равен 1.38 Å, поэтому подвижность Na⁺ в стекле больше, чем K⁺.

При взаимодействии со стеклом основная часть энергии протонов в результате столкновительной и электронной релаксации перераспределяется между атомами облучаемого слоя. Функция распределения атомов по энергии колебаний отклоняется от термодинамически равновесного состояния, что стимулирует миграционные процессы примесных атомов. Таким образом, пребывание Na⁺ и K⁺ в состоянии микроскопической неравновесности ускоряет их перераспределение под действием поля инжектированного в стекло заряда, что, в свою очередь, приводит к изменениям микроструктуры стекла.

В предыдущих исследованиях изменений морфологии стекла при электронном [8], протонном [9] и электронно-протонном [10] облучении в качестве модельных материалов также использовали покровные стекла солнечных батарей космических аппаратов. Энергия электронов варьировалась от 10 до 50 кэВ, а энергия протонов E_p составляла 20 кэВ. Результаты исследований показали, что изменения морфологии стекла при раздельном электронном и протонном облучении обусловлены в основном появлением следов электростатических разрядов в первом и образованием газонаполненных пузырей во втором случае. Образование микротрещин под воздействием на стекло протонов с $E_p = 20$ кэВ в [9] было за-

регистровано при $\phi_p > 2.4 \times 10^{11}$ см⁻² · с⁻¹. Характер изменения структуры поверхности при электронно-протонном облучении зависел от отношения ϕ_e к ϕ_p [10].

Сравнительный анализ АСМ-изображений образцов, облученных протонами с $E_p = 30$ и 20 кэВ, проведенный в настоящей работе, выявил существенную разницу в структурных изменениях поверхностей. В табл. 2 представлены характерные размеры микротрещин (L – линейный размер и H – высота) и микровыступов (D – максимальный диаметр основания и h – средняя высота) для девяти групп облученных образцов. Эти величины получены в результате усреднения соответствующих значений по трем образцам каждой группы.

Для интерпретации экспериментальных данных проводили расчеты переноса протонов с различной энергией через стекло К-208 по программе GANT-4. Из представленных на рис. 6 результатов следует, что глубина проникновения и удельные потери энергии протонов с $E_p = 30$ кэВ больше, чем протонов с $E_p = 20$ кэВ на 23 и 19% соответственно. Одной из причин столь существенных различий структурных изменений поверхностей облученных образцов (рис. 2 и 5) могло бы быть то, что при равенстве значений ϕ_p и Φ_p инжектируемые в стекло количества энергии соотносятся как 3 : 2. Для проверки этой гипотезы на образцы группы № 8 воздействовали протонами с $E_p = 20$ кэВ. При значении $\phi_p = 6.75 \times 10^{10}$ см⁻² · с⁻¹ флуенс составил 3.3×10^{15} см⁻². Очевидно, что в этом случае в стекло внедряется больше положительного заряда, чем в образцы второй группы. Чтобы компенсировать поле этого “избыточного” заряда, на образцы группы № 9 одновременно с протонами воздействовали еще и электронами с энергией 5 кэВ при $\phi_e = 1.84 \times 10^{10}$ см⁻² · с⁻¹ и $\Phi_e = 9 \times 10^{14}$ см⁻², а флуенс протонов составил 3.1×10^{15} см⁻². АСМ-исследования образцов групп № 8 и 9 показали, что изменения структуры их поверхностей такие же, что и у образца седьмой группы, фрагмент поверхности которого представлен на рис. 5, т.е. микротрещины на облученных поверхностях стекол не образуются.

В экспериментах глубина проникновения протонов с $E_p = 20$ и 30 кэВ в стекло составляла около 0.4 и 0.5 мкм. Неравномерное распределение поглощенной энергии излучения и радиационно-стимулированные процессы перестройки микроструктуры в облучаемом слое стекла обуславливают неравномерное изменение его плотности, которое приводит к появлению растягивающих напряжений. В формирующееся поле механических напряжений определенным вклад вносит и образование газонаполненных пузырьков. В случае, когда величина результирующих

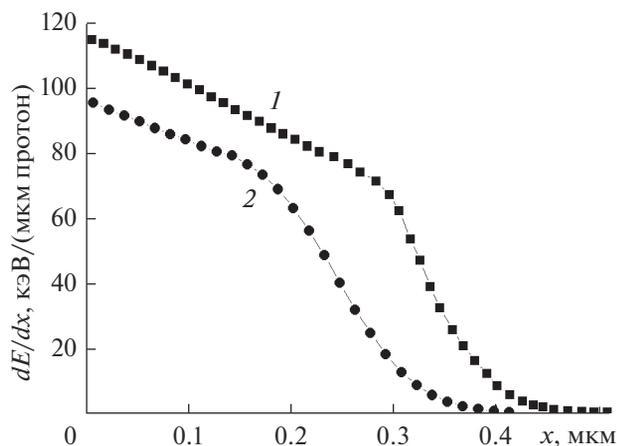


Рис. 6. Распределение выделенной в стекле К-208 энергии при протонном облучении с энергией 30 (1) и 20 кэВ (2).

напряжений превысит предел прочности стекла, на нем появляются микротрещины. В индуцированном облучением поле механических напряжений происходит также перенос массы к облучаемой поверхности. Этим объясняется возвышение области формирования микротрещин над периферией. Подробный анализ АСМ-изображений образцов показал, что “центрами” зарождения трещин являются микровыступы, в частности, газонаполненные пузырьки.

Анализ литературных данных и результатов выполненных экспериментов позволяет предположить, что основными взаимосвязанными процессами, вызывающими образование микротрещин на облучаемой протонами поверхности стекла К-208, являются: формирование области положительного объемного заряда; полевая миграция ионов натрия, ускоренная в облучаемом слое их присутствием в состоянии микроскопической неравновесности; появление в поверхностном слое растягивающих напряжений за счет уплотнения материала в результате перестройки микроструктуры стекла; формирование газонаполненных пузырьков, создающих дополнительные механические напряжения; перенос массы к облучаемой поверхности; а также, возможно, выход к облучаемой поверхности перколяционных каналов натрия и кислорода.

ВЫВОДЫ

Облучение пластин стекла К-208 в вакууме 10^{-4} Па протонами с энергией $E_p = 30$ кэВ при плотности потока частиц $\varphi_p = 4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и флуенсе в диапазоне $\Phi_p = 1.1 \times 10^{15} - 6.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводит к появлению на поверхности образцов газонаполненных пузырьков и микротрещин, линейные размеры которых растут с увеличением

флуенса. При облучении аналогичных образцов протонами с $E_p = 20$ кэВ при прочих равных условиях облучения образование микротрещин не наблюдалось. Проведенный сопоставительный анализ результатов облучения стеклянных образцов протонами с энергией 30 и 20 кэВ позволяет предположить, что появление на стекле микротрещин при энергии воздействующих протонов $E_p = 30$ кэВ обусловлено тем, что часть пузырьков газа образуется в стекле дальше от облучаемой поверхности, и пузырьки имеют большие размеры, чем при энергии протонов $E_p = 20$ кэВ. В обоих случаях неравномерное по толщине уплотнение материала облучаемого слоя, связанное, согласно литературным данным, с перестройкой его микроструктуры за счет пространственного перераспределения Na, приводит к появлению растягивающих напряжений. Авторы полагают, что при облучении протонами с $E_p = 30$ кэВ газонаполненные пузырьки создают в стекле дополнительное давление, направленное нормально к облучаемой поверхности, что в совокупности с поверхностными растягивающими напряжениями приводит к образованию микротрещин и переносу материала к области их формирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferguson D.C., Wimberly S.C.* The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index. // *Proceed. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. USA, 2013.* P. AIAA 2013-0810. <https://doi.org/10.2514/6.2013-810>
2. *Messenger S.R., Wong F., Hoang B. et al.* // *IEEE Transac. Nucl. Sci.* 2014. V. 61. № 6. P. 3348. <https://doi.org/10.1109/TNS.2014.2364894>
3. *Toyoda K., Okumura T., Hosoda S., Cho M.* // *J. Spacecraft Rockets.* 2005. V. 42. № 5. P. 947. <https://doi.org/10.2514/1.11602>
4. *Wang Q., Geng H., Sun Ch. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 023103. <https://doi.org/10.1063/1.4939097>
5. *Jurek K., Gedeon O., Hulinsky V.* // *Mikrochim. Acta Suppl.* 1998. V. 15. P. 269. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-7506-4_36
6. *Gedeon O., Hulinsky V., Jurek K.* // *Mikrochim. Acta.* 2000. V. 132. Iss. 2–4. P. 505. <https://doi.org/10.1007/s006040050050>
7. *Kowalski Z.W., Wilk J.* Ion-Beam Bombardment Modification of Surfaces. // *Proceed. 5th Eur. Conf. on Advanced Materials and Processes and Applications: Materials, Functionality & Design—Euromat 97.* Maastricht, The Netherlands, 1997. V. 3. P. 79.
8. *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // *Adv. Space Res.* 2016. V. 57. P. 2187. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2016.02.023>
9. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 11. С. 48. <https://doi.org/10.1134/S0207352818110136>
10. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.*

2017. № 9. С. 28.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817090049>
11. Norris C.B., Eernisse E.P. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. Iss. 9. P. 3876.
<https://doi.org/10.1063/1.1663878>
 12. Primak W., Kampwirt R. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. Iss. 12. P. 5651. /
<https://doi.org/10.1063/1.1656029>
 13. Gavenda T., Gedeon O., Jurek K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 322. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.12.017>
 14. Ollier N., Rizza G., Boizot B., Petite G. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. Iss. 7. P. 073511.
<https://doi.org/10.1063/1.2189026>
 15. Boizot B., Petite G., Ghaleb D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 243. P. 268.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00822-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00822-9)
 16. Chen L., Wang T.S., Zhang G.F. et al. // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. № 12. P. 126101.
 17. Alley T.G., Myers R.A., Brueck S.R.J. // J. Non Cryst. Solids. 1998. V. 242. Iss. 2–3. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00788-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00788-1)
 18. Masui H., Toyoda K., Cho M. // IEEE Transac. Plasma Sci. 2008. V. 36. P. 2387.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2008.2003191>
 19. Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 445.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00695-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00695-3)
 20. Zhang G.F., Wang T.S., Yang K.J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 316. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.020>
 21. Chen L., Zhang D.F., Lv P. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 448. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.jnocryst.2016.06.029>
 22. Chen L., Wang T.S., Yang K.J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.089>
 23. Ollier N., Charpentier T., Boizot B., Petite G. // J. Phys.: Condens. Matt. 2004. V. 16. P. 7625.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/43/006>
 24. Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 283. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00338-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00338-6)
 25. Boizot B., Petite G., Ghaleb D. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 500.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00787-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00787-9)
 26. Ollier N., Boizot B., Reynard B. et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 340. Iss. 2–3. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.11.011>
 27. Ковивчак В.С., Попов В.Е., Панова Т.К., Бурлаков Р.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 4. С. 38.
 28. Ковивчак В.С., Панова Т.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 59.
<https://doi.org/10.7868/S020735281708008X>
 29. Jensen T., Lawn B.R., Dalgligh R.L., Kelly J.C. // Rad. Eff.: Incomp. Plasma Sci. Plasma Technol. 1976. V. 28. Iss. 3–4. P. 245.
<https://doi.org/10.1080/00337577608237446>
 30. Shelby J.E., Day D.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. P. 169.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb13358.x>
 31. Anderson O.L., Stuart D.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37 P. 573.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13991.x>

Formation of Microcracks on the Surface of a Glass Irradiated with 30 keV Protons

R. H. Khasanshin^{1,2,*}, L. S. Novikov³, D. A. Primenko²

¹JSC “Kompozit”, Korolev, 141070 Moscow Region, Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: rhkhas@mail.ru

Changes in the surface structure of K-208 glass irradiation with 20 and 30 keV protons in vacuum (10^{-4} Pa) are studied using atomic force microscopy. It is found that on the surface of K-208 glass irradiated with 30 keV protons at a flux density of $\phi_p = 4.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and fluences $\Phi_p = (1.1 \times 10^{15} - 6.6 \times 10^{15}) \text{ cm}^{-2}$, microcracks are formed, the size of which grows with increasing fluence. The authors believe that the formation of microcracks is due to: the appearance of tensile stresses in the surface layer as a result of the restructuring of the glass microstructure caused by the migration of sodium ions in the field of the introduced charge; the formation of gas-filled bubbles; mass transfer to the irradiated surface; and, possibly, access to the irradiated surface of percolation channels of sodium and oxygen. For those values of ϕ_p and Φ_p , irradiation of K-208 glass with 20 keV protons is shown to not lead to the formation of microcracks.

Keywords: proton irradiation, K-208 glass, compression of glass, atomic force microscopy, microcrack, surface structure, ion field migration, gas-filled bubbles.

УДК 538.975

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

© 2020 г. В. М. Грабов^а, В. А. Герега^а, Е. В. Демидов^а*,
В. А. Комаров^а, М. В. Старицын^б, А. В. Суслов^а, М. В. Суслов^а

^аРоссийский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, 191186 Россия

^бНИИ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: demidov_evg@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2019 г.

После доработки 25.01.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Предложен и апробирован способ получения монокристаллических пленок висмута с помощью плавления и последующей нормальной направленной кристаллизацией без затравки под защитным покрытием в атмосфере азота. Высокое совершенство кристаллической структуры данных пленок подтверждается атомно-силовой микроскопией, рентгеноструктурным анализом. В интервале температур 77–300 К измерены удельное сопротивление, магнетосопротивление, коэффициент Холла. Проведено сравнение электрических и гальваномагнитных коэффициентов монокристаллических пленок висмута с аналогичными коэффициентами блочных пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме. Для исследуемых структур определены подвижности электронов и дырок в интервале температур 77–300 К.

Ключевые слова: висмут, тонкая пленка, монокристаллическая пленка, атомно-силовая микроскопия, явления переноса.

DOI: 10.31857/S1028096020090058

ВВЕДЕНИЕ

Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства тонких пленок висмута определяются совершенством их структуры: количеством дефектов, размерами блоков, их кристаллографической ориентацией [1–7]. Выполненные ранее эксперименты по получению пленок висмута и твердого раствора висмут–сурьма методом зонной перекристаллизации под покрытием позволили впервые решить задачу получения монокристаллических пленок данных составов [8]. Положительные результаты получены для пленок толщиной от 200 нм до 3 мкм на подложках из слюды (мусковит) и полиимида при использовании защитного покрытия из КВг. В ходе экспериментов по зонной перекристаллизации пленок толщиной менее 200 нм было установлено, что такие пленки в процессе зонной плавки под покрытием стягиваются в капли. Также метод имеет ограничение на материал и толщину подложек. Требуется, чтобы подложки обладали достаточно малой теплопроводностью, иначе возникают сложности

получения устойчивой расплавленной зоны малой ширины.

В данной работе апробирован способ получения монокристаллических пленок висмута с помощью плавления и последующей нормальной направленной кристаллизации без затравки под защитным покрытием в атмосфере азота. Методом атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурным анализом исследована структура полученных пленок. Проведено сравнение гальваномагнитных коэффициентов данных пленок с аналогичными коэффициентами для пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме. Проведенное исследование показало высокое совершенство пленок висмута, получаемых предложенным способом.

МЕТОДИКА

Для получения монокристаллических пленок использовался висмут чистотой не хуже 99.999%. Исходные пленки создавались методом непрерывного термического напыления в вакууме около 3×10^{-3} Па на подложку при комнатной темпе-

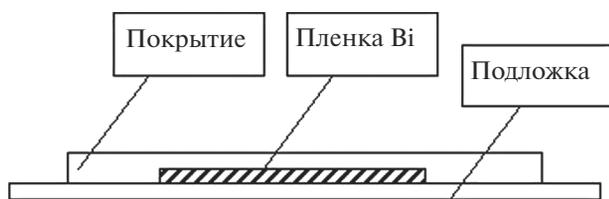


Рис. 1. Заготовка для нормальной кристаллизации пленки висмута.

ратуре. Аналогичным методом создавались блочные пленки без отжига или с отжигом при температуре 520 К в течение 1 ч, используемые для сравнения. Скорость осаждения составляла примерно 5 нм/с. В качестве подложки для пленок использовалась боросиликатное стекло, толщиной 0.1 мм. В качестве защитного покрытия в процессе плавления и нормальной кристаллизации использовался слой бромистого калия толщиной 2–4 мкм. Исследование структуры пленок проводилось на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO компании NT-MDT методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и углом при его вершине $\leq 22^\circ$. Для определения ориентации кристаллографических осей использовался метод избирательного химического травления, описанный в работе [9]. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре «ДРОН-7» фирмы Буревестник.

Измерение удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла производилось в стационарных условиях: при постоянном токе в постоянном магнитном поле при ступенчатом изменении температуры со стабилизацией в точке измерения в интервале от температуры кипения жидкого азота (77 К) до 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пленок висмута с монокристаллической структурой разработан метод нормальной направленной кристаллизации тонкой пленки под защитным покрытием. Суть этого метода заключается в следующем: на подложку напыляется пленка необходимой конфигурации, затем методом вакуумного напыления она покрывается защитным слоем из растворимого вещества. Получившаяся заготовка (рис. 1) помещается в специальную установку для ее плавления и последующей нормальной кристаллизации, где происходит формирование пленочного монокристалла. Защитное покрытие в первую очередь

предотвращает стягивание расплавленной пленки в капли. Это основная его функция. Защитный слой должен сохранять свою целостность, при этом не растрескиваться под воздействием температуры. Кроме этого, покрытие не должно формировать центров кристаллизации висмута. Всем этим требованиям соответствует слой бромистого калия толщиной 2–4 мкм, полученный методом термического испарения в вакууме [10].

На рис. 2 представлена схема установки для получения монокристаллических пленок висмута. Для получения монокристаллической структуры исходная пленка висмута под покрытием помещалась на держатель 2. Пленка в процессе рекристаллизации вначале медленно нагревалась до температуры плавления, при этом на пленке создавался малый градиент температуры в плоскости пленки, посредством теплосъемника 5. Далее пленка медленно охлаждалась. Стеклокорпус установки 1 предполагал визуальный контроль момента плавления. После доведения пленки до комнатной температуры покрытие из КВг смывалось дистиллированной водой, и пленка просушивалась на центрифуге. Для уменьшения окисления пленки в процессе нахождения ее при высокой температуре технологический процесс проводился в герметичном объеме в защитной атмосфере азота.

Высокое совершенство кристаллической структуры полученных пленок подтверждается рентгеноструктурным исследованием. На рис. 3 представлены дифрактограммы монокристалла висмута от плоскости (111) и пленки висмута, полученной направленной нормальной кристаллизацией. Дифрактограмма от плоскости пленки, полученной направленной кристаллизацией, соответствует дифрактограмме от плоскости (111) монокристалла висмута, что указывает на ориентацию этой плоскости параллельно подложке.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Результаты исследования представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что на площади как минимум 50×50 мкм отсутствуют границы блоков, и все треугольные ямки травления одинаково ориентированы. Оптический контроль поверхности травленной пленки показал одинаковую ориентацию ямок травления по всей ее площади. Это указывает на то, что полученные пленки имеют монокристаллическую монокристаллическую структуру с ориентацией тригональной оси перпендикулярно к плоскости подложки.

На полученных блочных и монокристаллических пленках висмута проведено исследование удельного сопротивления, магнетосопротивле-

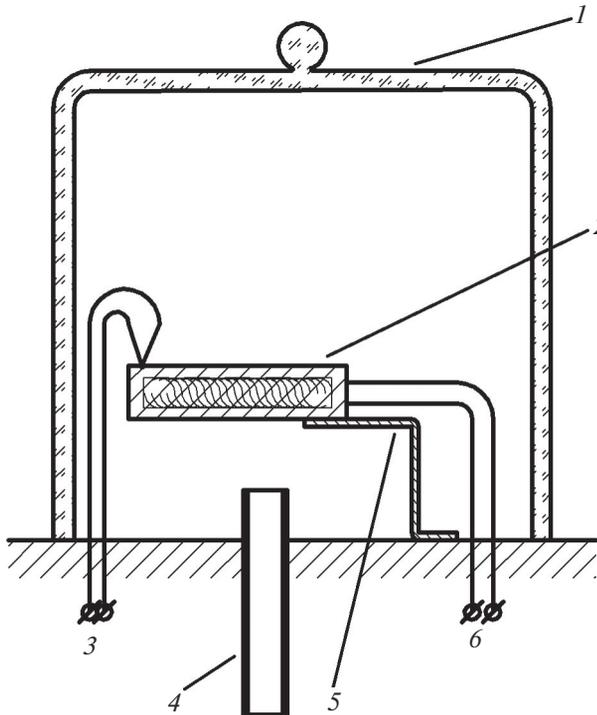


Рис. 2. Схема установки для получения монокристаллических пленок висмута методом нормальной направленной кристаллизации: 1 – вакуумный сосуд, 2 – держатель пленки с резистивным нагревателем, 3 – выводы хромель–алюмелевой термопары, 4 – штуцер для отдачи и напуска газообразного азота, 5 – теплоемник, 6 – выводы питания нагревателя.

ния и коэффициента Холла в интервале температур от 77 до 300 К и в магнитном поле до 0.7 Тл.

На рис. 5 приведены зависимости от температуры удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла в слабом магнитном поле (0.24 Тл) для монокристаллической пленки, полученной нормальной кристаллизацией, и блочных пленок. Толщина всех пленок составляла 1 мкм. Блочные пленки получены методом термического испарения, но при разных условиях. Одна пленка получена при температуре подложки 120°C с последующим отжигом при 250°C в течение часа. Как показано в работах [11, 12], в таких условиях на стекле получают крупноблочные пленки висмута с размерами кристаллитов порядка 4–5 мкм и преимущественной ориентацией оси C_3 перпендикулярно плоскости пленки. При этом ось C_2 имеет различную ориентацию у соседних кристаллитов. Другая пленка получена при комнатной температуре без отжига и имеет мелко блочную структуру с размерами кристаллитов порядка толщины пленки. Таким образом, в сравнении участвуют пленки с размерами кристаллитов, равными толщине пленки,

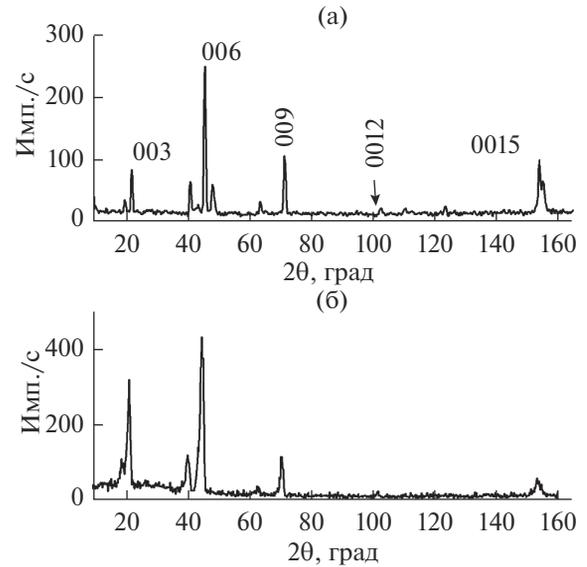


Рис. 3. Дифрактограммы скола монокристалла висмута в тригональной плоскости (а), плоскости пленки, полученной нормальной переориентацией (б).

пленки с размерами кристаллитов, превышающими в несколько раз толщину пленки, и монокристаллическая пленка.

Из рис. 5 видно, что удельное сопротивление монокристаллической пленки и пленки, подвергнутой отжигу, значительно ниже, чем пленки без отжига. Также различается характер температурных зависимостей удельного сопротивления: в случае крупноблочной и монокристаллической пленок с понижением температуры удельное сопротивление изменяется немонотонно, в то время как в случае мелко блочной пленки удельное сопротивление монотонно возрастает с понижением температуры.

Магнетосопротивление также подтверждает высокое совершенство структуры пленки висмута, полученной методом нормальной кристаллизации под покрытием: данная пленка обладает наибольшим значением магнетосопротивления среди представленных пленок. Наименьшее значение наблюдается в мелко блочной пленке без отжига.

Коэффициент Холла монокристаллической пленки имеет положительный знак и увеличивается при понижении температуры. В случае пленки без отжига коэффициент Холла имеет отрицательный знак и уменьшается с понижением температуры. Пленка, подвергнутая отжигу после напыления, в диапазоне высоких температур имеет положительный знак коэффициента Холла, однако вблизи температуры жидкого азота коэффициент Холла переходит в отрицательную область.

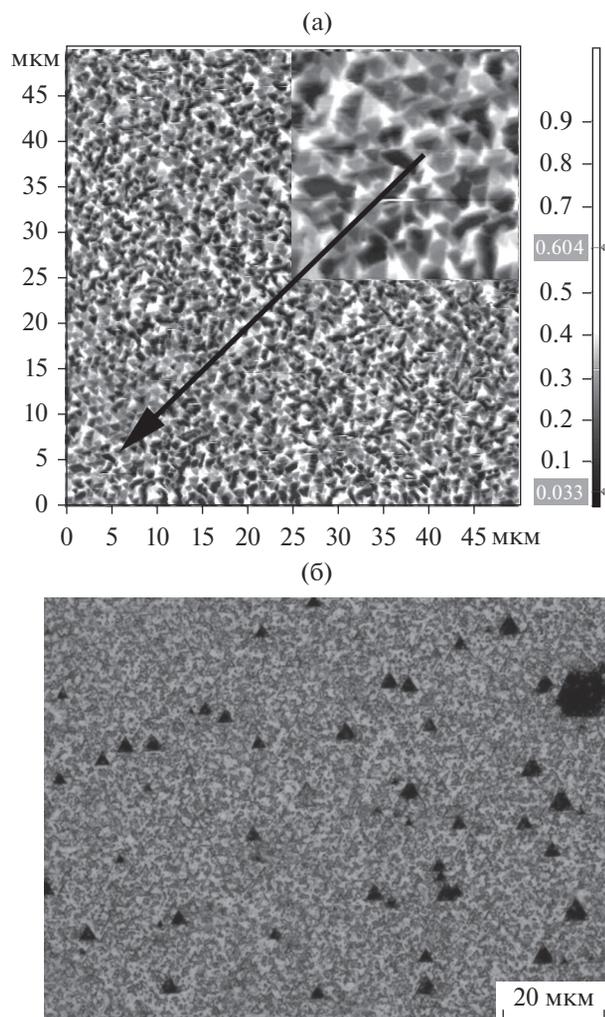


Рис. 4. Поверхность пленки висмута толщиной 1 мкм после химического травления: а – АСМ-изображение, б – оптическое изображение. На вставке (рис. 4а) фрагмент увеличен в 2.5 раза.

Полученные результаты находятся в полном согласии с результатами комплексного исследования влияния различия кристаллической структуры на электрические и гальваномагнитные эффекты тонких пленок висмута и висмут–сурьма, представленными в работе [13], и подтверждают высокое качество кристаллической структуры пленки, полученной в результате направленной кристаллизации под покрытием.

По полученным экспериментальным данным был проведен расчет подвижности носителей заряда в двух зонном приближении. С учетом кристаллографической ориентации пленок измеряемые величины удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла соответствуют компонентам ρ_{11} , $\rho_{11.33}$ и $R_{12.3}$ тензоров удельного сопротивления, магнетосопротивле-

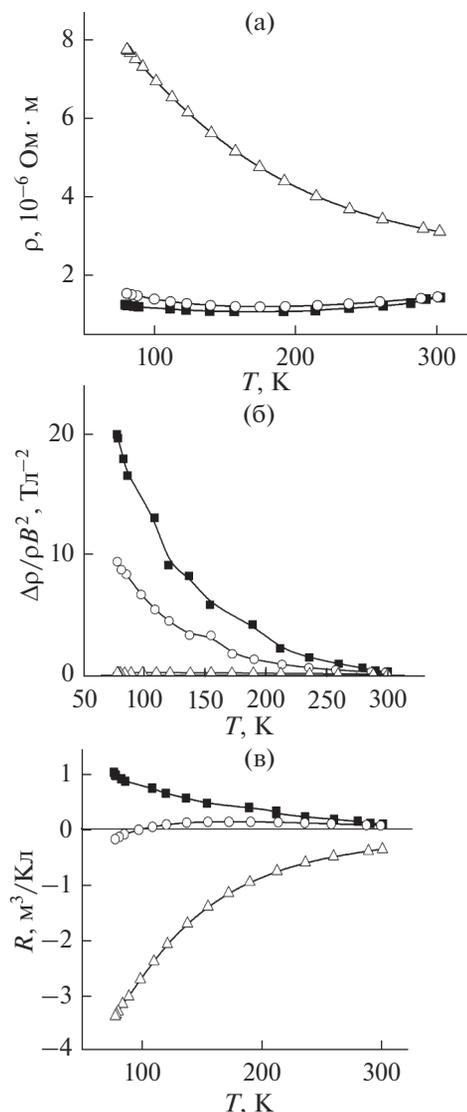


Рис. 5. Температурные зависимости электрических и гальваномагнитных свойств пленок висмута толщиной 1 мкм различной кристаллической структуры на стеклянных подложках: а – удельное сопротивление, б – магнетосопротивление; в – коэффициент Холла. Δ – пленка без отжига, \circ – пленка с отжигом, \blacksquare – монокристаллическая пленка.

ния и коэффициента Холла монокристаллов висмута. Тогда, в соответствии с теорией явлений переноса связь данных величин с концентрацией и подвижностью носителей заряда может быть записана следующим образом [14]:

$$\frac{1}{\rho_{11}} = e\mu_1^+ + \frac{1}{2}en[u_1^- + u_2^-],$$

$$\rho_{11.33} = -(\rho_{11})^2 \left[e\mu_1^+ + \frac{1}{2}en\bar{u}_1\bar{u}_2(u_1^- + u_2^-) \right] - \frac{(R_{12.3})^2}{\rho_{11}}, \quad R_{12.3} = -(\rho_{11})^2 [e\mu_1^+ - en\bar{u}_1\bar{u}_2].$$

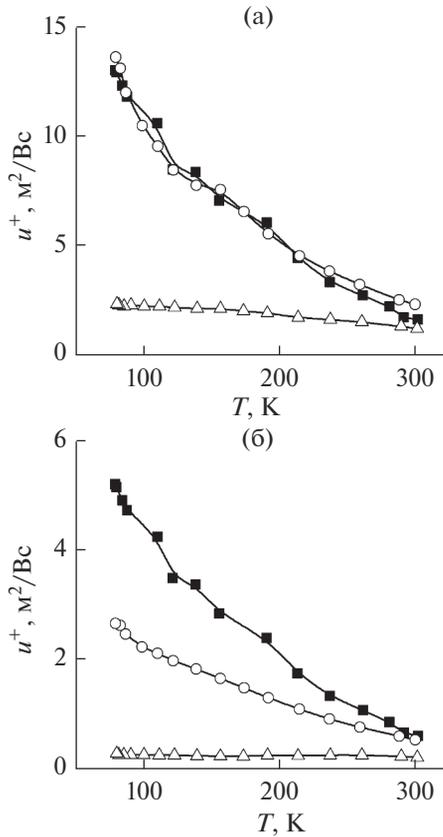


Рис. 6. Подвижности носителей заряда: а – компонента подвижности электронов вдоль малой полуоси электронного эллипсоида, б – компонента подвижности дырок в плоскости пленки; Δ – пленка без отжига, \circ – пленка с отжигом, \blacksquare – монокристаллическая пленка.

где e – модуль заряда электрона, n, p – концентрация электронов и дырок, u_1^+, u_1^-, u_2^- – компоненты подвижности дырок и электронов в системе координат дырочного и электронного эллипсоидов.

Дополнительным предположением в расчете является равенство концентрации электронов и дырок, а также сохранение анизотропии электронных эллипсоидов подобной анизотропии электронных эллипсоидов в массивном монокристалле висмута. Результаты расчета подвижности носителей заряда представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что подвижности электронов в крупноблочной и монокристаллической пленке очень близки по величине и значительно больше подвижности в пленке, полученной без отжига. Подвижность дырок в монокристаллической пленке имеет наибольшее среди исследованных пленок значение, наименьшее – в пленке без отжига. Подвижность дырок в пленке, полученной с последующим отжигом, занимает промежуточное значение между подвижностью дырок в мо-

нокристаллической пленке и в пленке без отжига. Согласно работам [2, 13, 15] уменьшение толщины в пленках висмута с ориентацией (111), в первую очередь ограничивает подвижности электронов, в то время как размер кристаллитов – подвижность дырок. Таким образом, близкое значение подвижности электронов монокристаллической и отожженной пленки объясняется ограничением толщины. Слишком малое значение размеров кристаллитов в пленке без отжига проявляется в дополнительном ограничении подвижности электронов размерами кристаллитов. Подвижность дырок ограничена (в основном) размерам блоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложен и реализован способ получения тонких монокристаллических пленок висмута с помощью нормальной кристаллизации под защитным покрытием. Апробация способа проведена на пленках толщиной 1 мкм. Результаты контроля качества кристаллической структуры и определения подвижности носителей заряда подтверждают возможность получения монокристаллических пленок висмута указанным методом. Дальнейшее развитие исследования связано с изучением возможностей метода для изготовления монокристаллических пленок меньших толщин и других материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-32-00242).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В., Суслов М.В. // ФТП. 2019. Т. 53. № 6. С. 736. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.47544.02>
2. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 2. С. 81.
3. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Киселева Н.И. // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 73.
4. Schnelle W., Dillner U. // Phys. Status Solidi A. 1989. V. 115. № 2. P. 505. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211150218>
5. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Матвеев Д.Ю., Николаева А.А., Маркушев Д., Константинов Е.В., Константинова Е.Е. // ФТП. 2014. Т. 48. № 5. С. 648.
6. Wu K.S., Chern M.Y. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 12. P. 3808. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.138>

7. *Wu K.S., Chern M.Y.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 033704.
<https://doi.org/10.1063/1.2957055>
8. *Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Демидов Е.В., Крушельницкий А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. С. 20.
9. *Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В.* // ФТП. 2017. Т. 51. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2017.07.44631.17>
10. *Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М.* // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 22.
11. *Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В.* // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 95. С. 105.
12. *Комаров В.А., Климантов М.М., Логунцова М.М., Пылина С.Н., Демидов Е.В.* // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика. Научный журн. 2006. Т. 6. № 15. С. 131.
13. *Комаров В.А., Грабов В.М., Суслов А.В., Каблукова Н.С., Суслов М.В.* // ФТП. 2019. Т. 53. № 5. С. 597.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2019.05.47545.03>
14. *Zitter R.H.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1471.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.1471>
15. *Grabov V.M., Komarov V.A., Demidov E.V., Khristich E.E.* // Mold. J. Phys. Sci. 2011. V. 10. № 1. P. 87.

The Atomic-Force Microscopy and Electrical Properties of Single-Crystal Bismuth Films

**V. M. Grabov¹, V. A. Gerega¹, E. V. Demidov^{1,*}, V. A. Komarov¹, M. V. Starytsin²,
A. V. Suslov¹, M. V. Suslov¹**

¹*The Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg, 191186 Russia*

²*NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey", Saint Petersburg, 191015 Russia*

**e-mail: demidov_evg@mail.ru*

The method for creating single-crystal bismuth films by melting and next normal directed crystallization without seed under the protective coating in the nitrogen atmosphere is proposed and tested. The high crystal structure quality of these films is confirmed by atomic force microscopy and X-ray diffraction analysis. The specific resistance, magnetoresistance, and Hall coefficient have been measured in the temperature range 77–300 K. The electrical and galvanomagnetic coefficients of single-crystal bismuth films are compared with the similar coefficients of block bismuth films created by thermal evaporation in vacuum. Electrons' and holes' mobilities were determined in the temperature range 77–300 K for the studying structures.

Keywords: bismuth, thin film, single-crystal film, atomic force microscopy, transport phenomena.

УДК 621.385.833.28:537.533.35

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ФОКУСИРОВКИ ПУЧКА В РЭМ ПО ЗАВИСИМОСТИ КОНТРАСТА СИГНАЛА ОТ ПОТЕНЦИАЛА ФОКУСИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

© 2020 г. В. В. Казьмирук^{а, *}, И. Г. Курганов^{а, **},
А. А. Подкопаев^а, Т. Н. Савицкая^{а, ***}

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: kazmiruk@iptm.ru

**e-mail: kurganov@iptm.ru

***e-mail: savitskaja.tatiana@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

В работе рассмотрен метод обработки сигналов в растровом электронном микроскопе, оборудованном дополнительным фокусирующим электродом. В основе метода лежит зависимость контраста сигнала от потенциала фокусирующего электрода. В свою очередь, зависимость контраста сигнала от высоты положения точки фокусировки относительно базовой поверхности образца позволяет установить однозначное соответствие: значение потенциала электрода–высота точки фокусировки пучка над поверхностью образца. Предлагаемый метод решает задачу определения плоскости точной фокусировки электронного пучка относительно микрорельефа образца и выставления этой плоскости на заданную высоту относительно базовой поверхности образца с повышенной точностью путем изменения потенциала фокусирующего электрода, позволяя при этом снизить время, необходимое для выполнения коррекции положения точки фокусировки пучка.

Ключевые слова: растровый электронный микроскоп, электронная оптика, электронно-оптическая система, фокусирующий электрод, магнитная линза, плоскость точной фокусировки, измерения параметров электронного пучка.

DOI: 10.31857/S1028096020090083

ВВЕДЕНИЕ

Необходимой составляющей процесса исследования поверхности объектов с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) являются процедуры определения и коррекции параметров электронного пучка, включающие его фокусировку и стигмирование. Чаще всего необходимость коррекции положения точки фокусировки электронного пучка обуславливается изменением высоты микрорельефа поверхности образца, происходящее как при переходе от одного поля сканирования к другому посредством перемещения стола объектов, так и при сканировании микроструктур с изменяющейся в широком диапазоне высотой профиля рельефа.

В работе [1] приведено краткое описание существующих способов определения и корректировки параметров сфокусированного электронного пучка. Эти способы [2–5] основаны на обработке изображений или сигналов РЭМ и направлены на решение задачи точной фокуси-

ровки электронного пучка, наилучшим образом обеспечивающей получение необходимой информации об исследуемом объекте. Положение точки точной фокусировки пучка определяется значением регулируемого параметра РЭМ. В качестве регулируемого параметра выступает ток возбуждения объективной линзы.

Методы реализации этих способов имеют два существенных недостатка. Первый из них состоит в том, что критерии, используемые для определения значения тока возбуждения объективной линзы, соответствующего точной фокусировке, не определяют положения плоскости точной фокусировки по отношению к базовой поверхности объекта. При этом положение плоскости точной фокусировки, задаваемое найденным значением тока возбуждения объективной линзы, зависит от характера микрорельефа поверхности исследуемого объекта, наличия и количества мелких деталей на ней. Кроме того, положение плоскости точной фокусировки при переходе с одного поля

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ ФОКУСИРУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД

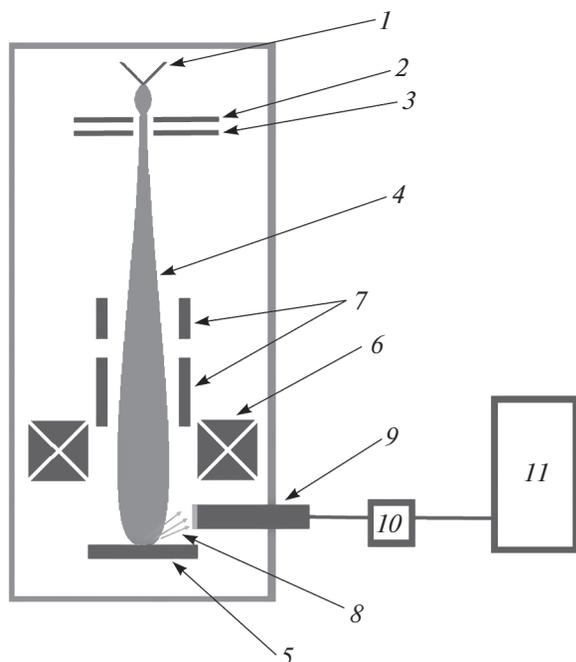


Рис. 1. Схематическое изображение электронно-оптической системы РЭМ с добавочным фокусирующим электродом 2, расположенным вблизи анода (3): 1 – катод; 4 – электронный пучок, сформированный системой катод–анод; 5 – образец; 6 – объективная линза, фокусирующая электронный пучок на образце; 7 – отклоняющая система; 8 – сигнал вторичных электронов; 9 – детектор вторичных электронов; 10 – аналогово-цифровой преобразователь; 11 – управляющий компьютер.

сканирования на другое может меняться в зависимости от рельефа неопределенным образом. Таким образом, отсутствует однозначная взаимосвязь между сигналом и точкой фокусировки электронного пучка.

Вторым недостатком является большая длительность соответствующих процедур фокусировки и коррекции астигматизма электронного пучка.

Мы предлагаем метод обработки вторично-эмиссионных сигналов, предусматривающий наличие в электронно-оптической системе РЭМ вспомогательного фокусирующего электрода. Метод решает задачу определения положения плоскости точной фокусировки электронного пучка и выставления этой плоскости на заданную высоту относительно базовой поверхности образца (подложки) с повышенной точностью, а также позволяет снизить время, необходимое для выполнения коррекции положения точки фокусировки электронного пучка.

В большинстве случаев положение плоскости точной фокусировки определяется определенным способом: найденным (например, [2–6]) значением тока возбуждения объективной линзы, который играет для данного способа роль регулируемого параметра.

Необходимость использования в качестве регулируемого параметра тока возбуждения объективной линзы обуславливается использованием в РЭМ магнитных объективных линз. Программа расчета электронных линз EOD [7] дает возможность установить взаимно однозначное соответствие между током возбуждения магнитной линзы и относительным положением точки фокусировки пучка, определяемым, например, расстоянием от нижней плоскости полюсных накопечников до точки фокусировки. Это позволяет откалибровать объективную линзу по току возбуждения, определив необходимый шаг изменения тока возбуждения линзы для обеспечения нужного шага изменения высоты точки фокусировки пучка относительно выбранной плоскости [8]. Для расчета магнитных полей в программе использовался метод конечных элементов [9]. Построение траекторий электронов производилось с использованием метода Рунге–Кутты [10].

Основным недостатком приведенных выше способов определения положения плоскости точной фокусировки является высокая чувствительность положения точки фокусировки к значению тока возбуждения магнитной линзы. При типичных значениях тока возбуждения 1.5 А для изменения положения точки фокусировки на 10 нм требуется изменить ток возбуждения на 3 мкА. Точное и контролируемое изменение тока возбуждения объективной линзы на такие малые значения – недостижимая задача для стандартных источников тока, используемых в РЭМ.

Возможность выставления точки фокусировки пучка в нужное положение с высокой точностью может быть реализована путем введения в электронно-оптическую систему РЭМ дополнительного электрода, который устанавливается между катодом и анодом электронной пушки ближе к аноду. Эта конструкция была реализована в электронно-оптической системе РЭМ (ЭОС РЭМ), описание которой приведено в работе [11]. Схематическое изображение ЭОС с добавочным электродом показано на рис. 1.

В приведенной схеме катод 1 испускает электроны, которые ускоряются в сторону анода 3 и приобретают энергию в соответствии с разностью потенциалов между катодом и анодом. Электроны составляют электронный луч 4, который фокусируется на образце 5 объективной линзой 6.

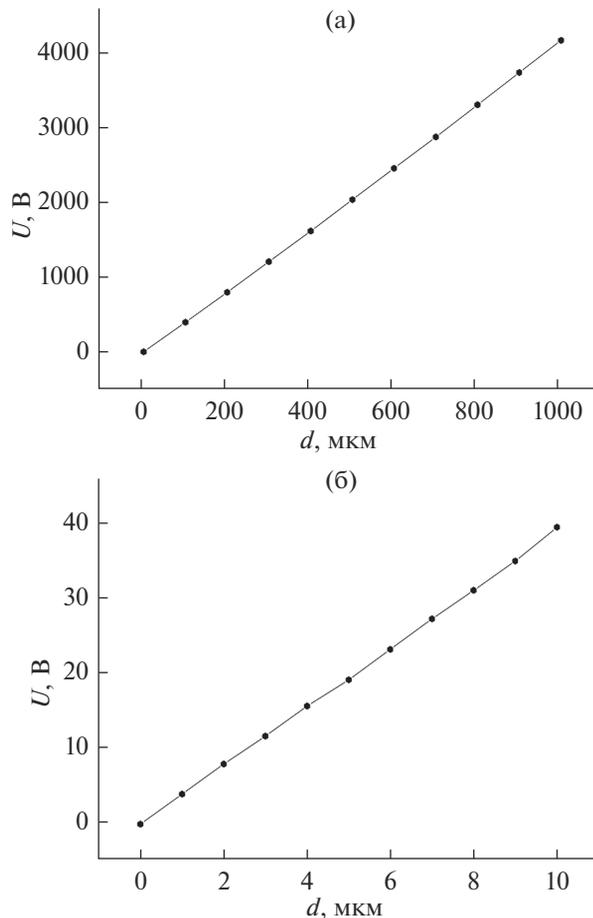


Рис. 2. Зависимости разности потенциалов U от расстояния d точки фокусировки пучка до плоскости рабочего отрезка с шагом 100 мкм (а) и 1 мкм (б).

Если добавочный электрод имеет потенциал анода, то согласно расчетам, для энергии пучка 5 кэВ ЭОС фокусирует электронный пучок в плоскости рабочего отрезка, равного 5 мм. При изменении разности потенциалов $U = U_A - U_2$ между анодом 3 и добавочным электродом 2 изменяется положение плоскости фокусировки электронного пучка, при этом конечная энергия электронов не меняется. Таким образом, потенциал дополнительного электрода может быть использован в качестве регулируемого параметра. Между потенциалом электрода и относительным положением точки фокусировки электронного пучка устанавливается взаимно однозначное соответствие. На рис. 2 приведены зависимости значения разности потенциалов U дополнительного электрода 2 относительно анода 3 от расстояния d точки фокусировки пучка до плоскости рабочего отрезка 5 мм, в которой находится точка фокусировки при $U = 0$, с шагом 100 и 1 мкм.

Чувствительность системы $\Delta d/\Delta U$, равная изменению положения точки фокусировки пучка

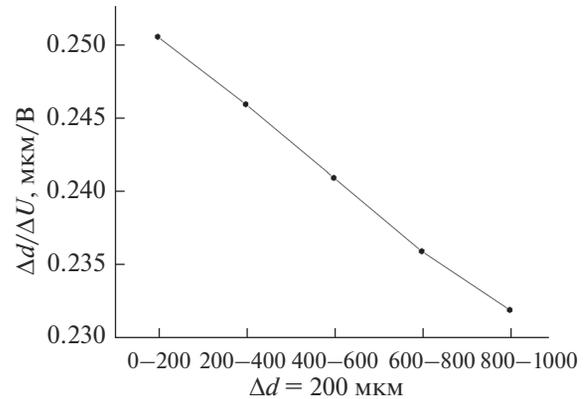


Рис. 3. Зависимость чувствительности системы $\Delta d/\Delta U$, рассчитанной на последовательных промежутках $\Delta d = 200$ мкм.

при изменении разности потенциалов ΔU на 1 В, падает с увеличением расстояния d . На рис. 3 показано изменение чувствительности системы, рассчитанной на последовательных промежутках изменения расстояния Δd в 200 мкм.

При изменении расстояния d точки фокусировки от 0 до 1 см чувствительность уменьшается с 250 до 230 мкм/В.

Зависимость, показанную на рис. 2б, можно считать линейной с чувствительностью на каждом шаге в 1 мкм, равной 0.250 мкм/В. Это означает, что для изменения положения точки фокусировки на 10 нм относительно плоскости рабочего отрезка в диапазоне от одного до 10 мкм надо уменьшить потенциал добавочного электрода на 4 мВ. Такая чувствительность позволяет менять положение точки фокусировки при необходимости на единицы и десятые доли нанометров. Таким образом, достигается более высокая точность выставления плоскости фокусировки электронного пучка по сравнению с методами, в которых в качестве регулируемого параметра используется ток возбуждения объективной линзы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ ПЛОСКОСТИ ФОКУСИРОВКИ ОТНОСИТЕЛЬНО ПОВЕРХНОСТИ ИССЛЕДУЕМОГО ОБЪЕКТА

Чтобы связать относительное положение плоскости фокусировки электронного пучка с высотой этой плоскости относительно поверхности исследуемого образца, нами предложен следующий метод.

Электронным пучком сканируют поверхность объекта поперек топологического элемента, находящегося на этой поверхности, с одновременным изменением для каждой линии сканирования значения регулируемого параметра. Для каждого значения регулируемого параметра получают

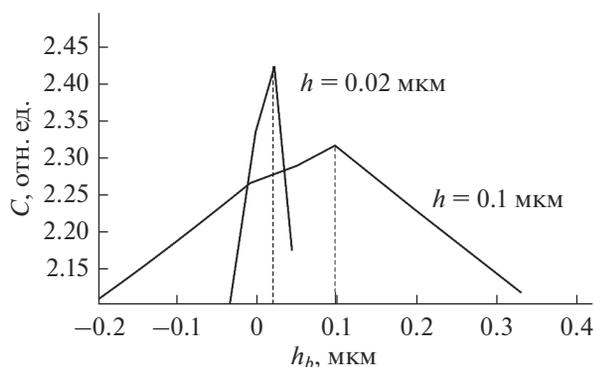


Рис. 4. Зависимость контраста C от высоты h_b точки фокусировки электронного зонда над гладкой поверхностью образца при поперечном сканировании трапецеидальных полосок высотой 0,1 и 0,02 мкм. Энергия электронов 3 кэВ, диаметр пучка в точке фокусировки 1 нм, угол расходимости пучка $\alpha = 10^{-2}$ рад.

вторично-эмиссионный сигнал, преобразуют этот сигнал в цифровую форму и определяют значение контраста сигнала.

В ЭОС, показанной на рис. 1, электронный луч сканирует при помощи отклоняющих систем 7 по линии поперек топологического элемента на поверхности объекта. Сигнал вторичных электронов 8 улавливается детектором 9, преобразуется в цифровую форму аналогово-цифровым преобразователем 10 и запоминается в управляющем компьютере 11. Каждой сигналограмме от одной линии сканирования соответствует одно значение регулируемого параметра — потенциала добавочного электрода 2, определяющее положение точки фокусировки пучка. Для каждой сигналограммы определяется значение контраста сигнала C , которое для каждой линии сканирования рассчитывается как $C = \Delta S/S$, где ΔS — амплитуда сигнала вблизи топологического элемента, S — значение сигнала от гладкой поверхности. Значение контраста и соответствующее ему значение потенциала электрода запоминаются. Анализ полученной зависимости контраста сигнала от потенциала добавочного электрода позволяет определить высоту плоскости фокусировки над поверхностью объекта и выставить плоскость точной фокусировки луча в требуемое положение.

Закономерности изменения контраста вторично эмиссионного сигнала в зависимости от высоты точки фокусировки пучка над поверхностью образца были исследованы авторами в ряде теоретических и экспериментальных работ [1, 8, 11–15]. Главная особенность этих зависимостей состоит в том, что точки излома их графиков соответствуют фокусировке пучка на краях граней топологического элемента. В частности, точка максимума соответствует фокусировке на верхней грани и определяет высоту топологического

элемента относительно базовой поверхности образца. Это позволяет связать относительную высоту точки фокусировки с ее высотой над объектом. На рис. 4 показаны зависимости контраста вторично эмиссионного сигнала от высоты точки фокусировки над поверхностью образца, построенные при сканировании поперек трапецеидальных кремниевых полосок высотой 0,1 и 0,02 мкм с шагом изменения положения точки фокусировки 20 и 2 нм (работа [8]).

Видно, что наибольшее значение контраста достигается в том случае, когда луч сфокусирован на верхнюю грань топологического элемента (верхняя точка излома). Другой характерной точкой является точка фокусировки на нижней грани (нижняя точка излома).

Преимущества предлагаемого способа основаны на использовании в качестве основного критерия измерений контраста сигнала. Контраст сигнала является объективным критерием, так как он может быть измерен с высокой точностью по одной линии сканирования для каждого значения регулируемого параметра электронного пучка. Поскольку значение S сигнала от гладкой поверхности на протяжении одного цикла измерений остается постоянным, то для упрощения обработки результатов измерений достаточно определить лишь максимум и минимум сигнала при каждом цикле.

Важно отметить, что измерения значений контраста могут быть проведены в реальном времени. За время, эквивалентное получению одного малоформатного кадра изображения (например, 128×128 пикселей), могут быть получены значения контраста для 128 значений тока возбуждения объективной линзы. При той же скорости развертки, что и для основного изображения форматом 8192×8192 пикселей, вспомогательное время определения положения точки фокуса составляет 0,03% от полезного времени. Для сравнения с аналогами предположим, что время выполнения одной процедуры в аналогичном способе составляет 1 с. Тогда при формате кадра изображения 8192×8192 пикселей и длительности пикселя 2,5 нс время получения одного кадра полезного изображения составляет 0,16 с или 5,3% от общей длительности процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в работе метод обработки сигнала предлагает способ решения двух основных задач, сопутствующих вспомогательным процедурам определения параметров электронного пучка и его коррекции. Это задача определения плоскости точной фокусировки электронного пучка относительно микрорельефа образца и выставления этой плоскости на заданную высоту от-

носителем базовой поверхности исследуемого образца (подложки). Вторая задача – повышение производительности измерений за счет уменьшения времени, необходимого для выполнения вспомогательных процедур определения и установки заданных параметров пучка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась в рамках Государственного задания № 075-00475-19-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казьмирук В.В., Курганов И.Г., Савицкая Т.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 12. С. 31. <https://doi.org/10.1134/S1027451014050073>
2. Watanabe M., Shinada H., Takafuji A., Iizuka M., Gunji Y., Hayakawa K., and Takeda M. // U.S. Patent № 7.030.394 B2 (USPTO Patent Full-Text and Image Database, 2006).
3. Yamada A. // U.S. Patent № 5.198.668 A (USPTO Patent Full-Text and Image Database, 1993).
4. Lawson P.J. // U.S. Patent № 4.514.634 A (USPTO Patent Full-Text and Image Database, 1985).
5. Mochizuki Yuzuru, Kasai Yuji // JP Patent №5970229 B2, 2016.
6. Казьмирук В.В. (RU), Савицкая Т.Н. (RU), ЧОЙ Чангхун (KR). // RU Патент № 2.510.062 С2, 2011.
7. Lencova B., Zlamal J. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A. 2011. V. 645. Iss. 1. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.198>
8. Казьмирук В.В., Савицкая Т.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013 № 2. С. 1.
9. Lencova B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1999. V. 427. Iss. 1–2. P. 329. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01551-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01551-4)
10. Lencova B., Zlamal J. // Physics Procedia V. 1. Iss. 1. 2008. P. 315. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2008.07.111>
11. Казьмирук В.В., Курганов И.Г., Подкопаев А.А. и др. // Тез. докл. Росс. конф. по электронной микроскопии. Черноголовка, 2014. С. 208.
12. Казьмирук В.В., Савицкая Т.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 9. С. 1077. <https://doi.org/10.3103/S1062873812090080>
13. Казьмирук В.В. Савицкая Т.Н. // Тез. докл. Рос. симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка, 2011. С. 50.
14. Казьмирук В.В., Курганов И.Г., Осипов Н.Н. и др. // Тез. докл. Рос. симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка, 2013. С. 26.
15. Казьмирук В.В., Курганов И.Г., Подкопаев А.А. и др. // Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции “Научное приборостроение современное состояние и перспективы развития”. Казань, 2018. С. 130.

Determination of the Beam Focus Plane in Dependence Signal Contrast on Potential of Focusing Electrode in the SEM

V. V. Kazmiruk^{1,*}, I. G. Kurganov^{1,**}, A. A. Podkopaev¹, T. N. Savitskaya^{1,***}

¹*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Osipyana str., 6, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: kazmiruk@iptm.ru

**e-mail: kurganov@iptm.ru

***e-mail: savitskaja.tatiana@gmail.com

The work considers a method of processing signals in a scanning electron microscope equipped with an additional focusing electrode. The method is based on the dependence of the signal contrast on the potential of the focusing electrode. In turn, the dependence of the signal contrast on the height of the focusing point relative to the base surface of the sample allows us to establish an unambiguous correspondence: the value of the electrode potential is the height of the beam focusing point above the surface of the sample. The proposed method solves the problem of determining the plane of precise focusing of the electron beam relative to the microrelief of the sample and exposing this plane to a given height relative to the base surface of the sample with increased accuracy by changing the potential of the focusing electrode, thereby reducing the time required to correct the position of the beam focusing point.

Keywords: scanning electron microscope, electron optics, electron-optical system, focusing electrode, magnetic lens, plane of precise focusing, electron beam properties measurements.

УДК 537.8

ВЛИЯНИЕ РАСХОДИМОСТИ ПУЧКА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВЫХОД КОЛЛИМИРОВАННОГО ДИФРАГИРОВАННОГО ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ВОЗБУЖДАЕМОГО ИМИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ

© 2020 г. С. В. Блажевич^а, М. В. Бронникова^а, А. В. Носков^{б, *}

^аБелгородский государственный университет, Белгород, 308015 Россия

^бБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

*E-mail: noskovbupk@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2019 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Исследуется зависимость угловой плотности и выхода фотонов коллимированного дифрагированного переходного излучения (ДПИ), генерируемого в тонкой монокристаллической пластинке пучком релятивистских электронов, от расходимости электронного пучка. Получено выражение, описывающее угловую плотность ДПИ усредненную по всем возможным прямолинейным траекториям электрона в пучке. Для усреднения используется двумерное распределение Гаусса. Показана существенная зависимость угловой плотности коллимированного ДПИ от расходимости электронного пучка. Получено выражение, описывающее число фотонов коллимированного ДПИ пучка релятивистских электронов. Показана существенная зависимость числа фотонов коллимированного ДПИ от расходимости электронного пучка.

Ключевые слова: пучки релятивистских электронов, расходимость пучка, дифрагированное переходное излучение, поверхность, монокристалл, угловая плотность.

DOI: 10.31857/S1028096020080051

1. ВВЕДЕНИЕ

При пересечении заряженной частицей входной поверхности кристаллической пластинки возникает переходное излучение (ПИ) [1], которое дифрагирует на системе параллельных атомных плоскостей кристалла, образуя дифрагированное переходное излучение ДПИ [2, 3]. При пересечении заряженной частицей кристаллической пластинки ее кулоновское поле рассеивается на системе параллельных атомных плоскостей кристалла, порождая параметрическое рентгеновское излучение (ПРИ) [4, 5]. В общем случае асимметричного отражения излучения от пластинки, когда дифрагирующие атомные плоскости составляют произвольный угол с поверхностью, динамические эффекты в ПРИ и ДПИ рассматривались в работах [6–8], в которых было показано, что, меняя асимметрию отражения, можно существенно увеличить выходы излучений.

В настоящей работе исследуются возможности использования когерентного излучения, возбуждаемого электронами в монокристаллической мишени для индикации параметров пучков уско-

ренных электронов. Актуальность этой проблемы связана с необходимостью обеспечения надежной информацией о параметрах пучков электронов различных энергий при проведении фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых на современных ускорительных установках.

При проведении фундаментальных и прикладных экспериментальных исследований с использованием пучков электронов различных энергий, ученые сталкиваются с проблемой недостаточности информации о параметрах пучков. Важными параметрами пучка являются его поперечные размеры и угловая расходимость. Главную проблему для физиков, занимающихся пучками релятивистских электронов в диапазоне энергий 100–1000 МэВ, составляет обеспечение измерений поперечных размеров пучка, поскольку угловая расходимость на современных электронных ускорителях составляет величину порядка 0.001 мрад, что не существенно для пучков электронов, имеющих размеры порядка и более десяти микронов.

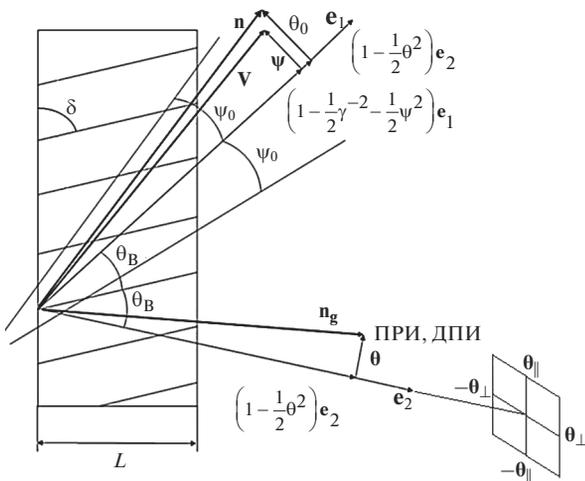


Рис. 1. Геометрия процесса излучения.

В настоящее время проектируются два линейных электрон-позитронных коллайдеров [9, 10]. В этих установках электроны и позитроны будут разгоняться до энергии 250 ГэВ. Поперечные размеры пучка предполагаются очень малыми (~5–100 нм) и главной проблемой станет измерение угловой расходимости. Очевидно, что процесс измерения не должен заметно влиять на измеряемые параметры пучка, поэтому для индикации необходимо использовать такие процессы, которые минимально воздействовали бы на сами измеряемые параметры. Решение этой проблемы позволит с большей точностью интерпретировать экспериментальные данные в фундаментальных и прикладных исследованиях.

Полученные в работе [8] выражения показывают, что угловая плотность ДПИ зависит от расходимости электронного пучка в большей степени, чем угловая плотность ПРИ. Это связано с тем, что для пучков электронов с энергией, превышающей несколько сотен МэВ, излученные фотоны ДПИ имеют меньший угловой разброс, чем фотоны ПРИ и вследствие этого угловая плотность ДПИ становится более чувствительной к расходимости пучка. Необходимо отметить, что при дальнейшем увеличении энергии релятивистского электрона угловое распределение фотонов ДПИ сужается, а ширина углового распределения фотонов ПРИ достигает насыщения и перестает изменяться.

В настоящей работе исследуется дифрагированное переходное излучение релятивистских электронов в монокристаллической мишени в геометрии рассеяния Лауэ. Излучение рассматривается для случая очень тонкой мишени, когда многократное рассеяние электронов на атомах мишени пренебрежимо мало, что важно при из-

мерении расходимости электронного пучка, поскольку обеспечивает достаточно малое ее изменение в процессе измерения. Получено выражение, описывающее число фотонов ДПИ излученных в заданный телесный угол. Показано, что коллимированное ДПИ, генерируемое в монокристалле, существенно зависит от расходимости электронного пучка.

2. ГЕОМЕТРИЯ ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ

Пусть пучок релятивистских электронов пересекает монокристаллическую пластинку в геометрии рассеяния Лауэ (рис. 1). Введем в рассмотрение угловые переменные ψ , θ и θ_0 в соответствии с определениями скорости релятивистского электрона \mathbf{V} (в единицах скорости света в вакууме) и единичных векторов в направлении фотона, излученного близком к скорости электрона \mathbf{n} , и фотона, излученного вблизи направления рассеяния Брэгга \mathbf{n}_g :

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \left(1 - \frac{1}{2}\gamma^{-2} - \frac{1}{2}\psi^2\right)\mathbf{e}_1 + \psi, \quad \mathbf{e}_1\psi = 0, \\ \mathbf{n} &= \left(1 - \frac{1}{2}\theta_0^2\right)\mathbf{e}_1 + \theta_0, \quad \mathbf{e}_1\theta_0 = 0, \quad \mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = \cos 2\theta_B, \quad (1) \\ \mathbf{n}_g &= \left(1 - \frac{1}{2}\theta^2\right)\mathbf{e}_2 + \theta, \quad \mathbf{e}_2\theta = 0, \end{aligned}$$

где ψ – угол отклонения электрона в пучке, отсчитываемый от оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , θ_0 – угол между осью \mathbf{e}_1 и направлением \mathbf{n} распространения падающего фотона ПИ, θ – угол между направлением \mathbf{e}_2 брэгговского отражения фотона, падающего вдоль оси электронного пучка, и направлением распространения дифрагированного фотона \mathbf{n}_g (угол излучения), $\gamma = 1/\sqrt{1 - V^2}$ – Лоренц-фактор частицы. \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 являются единичными векторами.

На рис. 1 ψ_0 – угловая расходимость электронного пучка. Угол ψ_0 определяет конус, ограничивающий часть пучка электронов, за пределами которого плотность электронов уменьшается более чем в e раз по сравнению с плотностью на оси пучка. Угловые переменные раскладываются на составляющие параллельные и перпендикулярные плоскости рисунка $\theta = \theta_{\parallel} + \theta_{\perp}$, $\theta_0 = \theta_{0\parallel} + \theta_{0\perp}$, $\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp}$.

3. ВЛИЯНИЕ РАСХОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ДПИ

Воспользуемся формулой, полученной в работе [11], описывающей спектрально-угловую плот-

ность ДПИ для монокристалла произвольной толщины:

$$\begin{aligned} \omega \frac{d^2 N_{\text{ДПИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} &= \frac{e^2}{4\pi^2} \Omega^{(s)2} \times \\ &\times \left(\frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2} - \right. \\ &\left. - \frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2 - \chi_0'} \right)^2 R_{\text{ДПИ}}^{(s)}, \quad (2a) \\ R_{\text{ДПИ}}^{(s)} &= \frac{\varepsilon^2}{\xi(\omega)^2 + \varepsilon} \times \\ &\times \left[\exp(-2b^{(s)} \rho^{(s)} \Delta^{(1)}) + \exp(-2b^{(s)} \rho^{(s)} \Delta^{(2)}) - \right. \\ &\left. - 2 \exp\left(-b^{(s)} \rho^{(s)} \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon}\right) \cos\left(\frac{2b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon}\right) \right], \quad (2б) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \Omega^{(1)} &= \theta_{\perp} - \psi_{\perp}, \quad \Omega^{(2)} = \theta_{\parallel} + \psi_{\parallel}, \\ C^{(1)} &= 1, \quad C^{(2)} = \cos 2\theta_B, \\ \Delta^{(2)} &= \frac{\varepsilon + 1}{2\varepsilon} + \frac{1 - \varepsilon}{2\varepsilon} \frac{\xi^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}} + \frac{\kappa^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}, \\ \Delta^{(1)} &= \frac{\varepsilon + 1}{2\varepsilon} - \frac{1 - \varepsilon}{2\varepsilon} \frac{\xi^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}} - \frac{\kappa^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}, \\ \varepsilon &= \frac{\sin(\delta + \theta_B)}{\sin(\delta - \theta_B)}, \quad \kappa^{(s)} = \frac{\chi_g'' C^{(s)}}{\chi_0''}, \quad \rho^{(s)} = \frac{\chi_0''}{|\chi_g'| C^{(s)}}, \quad (3) \\ b^{(s)} &= \frac{1}{2 \sin(\delta - \theta_B)} \frac{L}{L_{\text{ext}}^{(s)}}, \quad L_{\text{ext}}^{(s)} = \frac{1}{\omega |\chi_g'| C^{(s)}}, \\ \xi^{(s)}(\omega) &= \eta^{(s)}(\omega) + \frac{1 - \varepsilon}{2\nu^{(s)}}, \\ \eta^{(s)}(\omega) &= \frac{2 \sin^2 \theta_B}{V^2 |\chi_g'| C^{(s)}} \left(\frac{\omega(1 - \theta_{\parallel} \text{ctg} \theta_B)}{\omega_B} - 1 \right), \\ \chi_g' &= \chi_0' (F(g)/Z) (S(g)/N_0) \exp(-g^2 u_{\tau}^2 / 2), \end{aligned}$$

где $\chi_0 = \chi_0' + i\chi_0''$ – средняя диэлектрическая восприимчивость, $F(g)$ – формфактор атома, содержащего Z электронов, $S(g)$ – структурный фактор элементарной ячейки, содержащей N_0 атомов, u_{τ} – среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов кристалла. В работе рассматривается рентгеновская область частот ($\chi_g' < 0, \chi_0' < 0$).

При $s = 1$ выражения (2) описывают σ – поляризованные волны, а при $s = 2$ π – поляризованные. Так как излучаемое релятивистским электроном электромагнитное поле является попе-

речным в рентгеновском диапазоне частот, то падающая $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ и дифрагированная $\mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega)$ волны, определяются двумя амплитудами с разными значениями поперечной поляризации:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) &= E_0^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{e}_0^{(1)} + E_0^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{e}_0^{(2)}, \quad (4) \\ \mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega) &= E_g^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{e}_g^{(1)} + E_g^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{e}_g^{(2)}, \end{aligned}$$

где вектора $\mathbf{e}_0^{(1)}$ и $\mathbf{e}_0^{(2)}$ перпендикулярны вектору $\mathbf{k} = k\mathbf{n}$, а векторы $\mathbf{e}_g^{(1)}$ и $\mathbf{e}_g^{(2)}$ перпендикулярны вектору $\mathbf{k}_g = \mathbf{k} + \mathbf{g} = k_g \mathbf{n}_g$. Векторы $\mathbf{e}_0^{(2)}$, $\mathbf{e}_g^{(2)}$ лежат в плоскости векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}_g (π -поляризация), а вектора $\mathbf{e}_0^{(1)}$ и $\mathbf{e}_g^{(1)}$ перпендикулярны ей (σ -поляризация).

Параметр ε определяет степень асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени. Заметим, что угол падения электрона на поверхность мишени ($\delta - \theta_B$) уменьшается при увеличении параметра ε . Параметр $b^{(s)}$ равен половине пути электрона в мишени $L_e = L/\sin(\delta - \theta_B)$, выраженной в длинах экстинкции рентгеновских волн в монокристалле $L_{\text{ext}}^{(s)}$.

Выражения (2a) и (2б) описывают спектрально-угловую плотность ДПИ релятивистского электрона, пересекающего монокристаллическую пластинку, с учетом отклонения направления скорости электрона (угол $\psi(\psi_{\perp}, \psi_{\parallel})$) относительно оси электронного пучка \mathbf{e}_1 . Выражения получены в рамках двухволнового приближения динамической теории дифракции для общего случая асимметричного отражения волн излучения, когда угол между отражающей системой параллельных атомных плоскостей кристалла и поверхностью мишени (угол δ) может принимать произвольное значение в рамках геометрии Лауэ.

Рассмотрим излучение пучка релятивистских электронов в тонком кристалле, то есть при условии, когда наибольшая длина пути дифрагированного фотона в пластинке $L_f = L/\sin(\delta + \theta_B)$ будет много меньше длины поглощения рентгеновских волн в кристалле $L_{\text{abs}} = 1/\omega \chi_0''$:

$$2 \frac{b^{(s)} \rho^{(s)}}{\varepsilon} = \frac{L_f}{L_{\text{abs}}} \ll 1. \quad (5)$$

Для выполнения данного условия, а также условия малости влияния процесса индикации на параметры электронного пучка (угол многократно рассеяния в мишени во много раз меньше начальной расходимости пучка) в рентгеновском диапазоне частот излучения толщина мишени должна быть меньше или порядка десятков микрометров. При этом выбор толщины мишени будет зависеть от плотности вещества мишени,

энергии релятивистских электронов и энергии излучаемых фотонов ДПИ. В этом случае из выражения (2б) следует:

$$R_{\text{ДПИ}}^{(s)} = \frac{4\varepsilon^2}{\xi^{(s)2} + \varepsilon} \sin^2 \left(b^{(s)} \frac{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right). \quad (6)$$

Найдем угловую плотность ДПИ, проинтегрировав выражения (2а) по частоте ω , используя соотношение

$$\frac{d\omega}{\omega} = \frac{|\chi'_g| C^{(s)}}{2 \sin^2 \theta_B} d\xi^{(s)}, \text{ которое следует из}$$

выражения для $\xi^{(s)}(\omega)$ в (3). Угловая плотность ДПИ принимает вид:

$$\frac{dN_{\text{ДПИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2 |\chi'_g| C^{(s)}}{8\pi^2 \sin^2 \theta_B} \Omega^{(s)2} \left(\frac{1}{\Omega} - \frac{1}{\Omega - \chi'_0} \right)^2 \times \int_{-\infty}^{\infty} R_{\text{ДПИ}}^{(s)} d\xi^{(s)}(\omega), \quad (7)$$

где $\Omega = \gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2$.

Проинтегрируем спектральную функцию в (7), используя при $b^{(s)} \ll \sqrt{\varepsilon}$ аппроксимацию:

$$\int_{-\infty}^{\infty} R_{\text{ДПИ}}^{(s)} d\xi^{(s)}(\omega) \approx 4\pi\varepsilon b^{(s)}.$$

Условие $b^{(s)} \ll \sqrt{\varepsilon}$ соответствует случаю, когда длина пути электрона в монокристалле существенно меньше длины экстинкции рентгеновских волн. В результате получим выражение

$$\frac{dN_{\text{ДПИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2 \omega_B \chi_0'^2 \chi_g'^2 C^{(s)2}}{4\pi \sin^2 \theta_B} \frac{\Omega^{(s)2}}{(\Omega - \chi_0')^2 \Omega^2 \sin(\delta - \theta_B)} \frac{\varepsilon L}{\Omega}. \quad (8)$$

Исследуем зависимость выхода фотонов ДПИ в коллиматор от начальной расходимости электронного пучка с целью ее использования для индикации расходимости пучков электронов высоких и сверхвысоких энергий. Для этого усредним выражение для угловой плотности ДПИ (8) по возможным прямолинейным траекториям электрона в пучке. Будем проводить усреднение по симметричной функции распределения Гаусса:

$f(\psi) = \frac{1}{\pi \psi_0^2} \exp \left[-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2} \right]$. Складывая угловые плотности (8) для двух поляризаций и усредняя по $f(\psi)$, получим выражение, описывающее угловую плотность ДПИ возбуждаемого одним электроном, усредненную по всем возможным прямолинейным траекториям электрона в пучке:

$$\left\langle \frac{dN_{\text{ДПИ}}}{d\Omega} \right\rangle = \frac{e^2 \omega_B \chi_0'^2 \chi_g'^2}{4\pi \sin^2 \theta_B} \frac{\varepsilon L}{\sin(\delta - \theta_B)} Y_{\text{ДПИ}}, \quad (9а)$$

где

$$Y_{\text{ДПИ}} = \frac{1}{\pi \psi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[(\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2 \cos^2 2\theta_B] \exp \left[-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2} \right] d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel}}{(\Omega - \chi_0')^2 \Omega^2}. \quad (9б)$$

Функция $Y_{\text{ДПИ}}$ характеризует влияние расходимости электронного пучка ψ_0 на угловую плотность ДПИ.

Интегрируя по углам излучения $(-\theta'_{\perp} \leq \theta_{\perp} \leq \theta'_{\perp}, -\theta'_{\parallel} \leq \theta_{\parallel} \leq \theta'_{\parallel})$ угловую плотность ДПИ (9а), попада-

ющего в прямоугольный коллиматор с размерами $2\theta'_{\perp} \times 2\theta'_{\parallel}$, получим выражение, описывающее число фотонов коллимированного ДПИ, возбуждаемого пучком релятивистских электронов, нормированное на число электронов в пучке:

$$N_{\text{ДПИ}} = \frac{e^2 \omega_B \chi_0'^2 \chi_g'^2}{4\pi \sin^2 \theta_B} \frac{\varepsilon L}{\sin(\delta - \theta_B)} F_{\text{ДПИ}}(\psi_0), \quad (10а)$$

$$F_{\text{ДПИ}}(\psi_0) = \frac{1}{\pi \psi_0^2} \int_{-\theta'_{\perp}}^{\theta'_{\perp}} \int_{-\theta'_{\parallel}}^{\theta'_{\parallel}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[(\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2 \cos^2 2\theta_B] \exp \left[-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2} \right] d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel} d\theta_{\perp} d\theta_{\parallel}}{(\Omega - \chi_0')^2 \Omega^2}. \quad (10б)$$

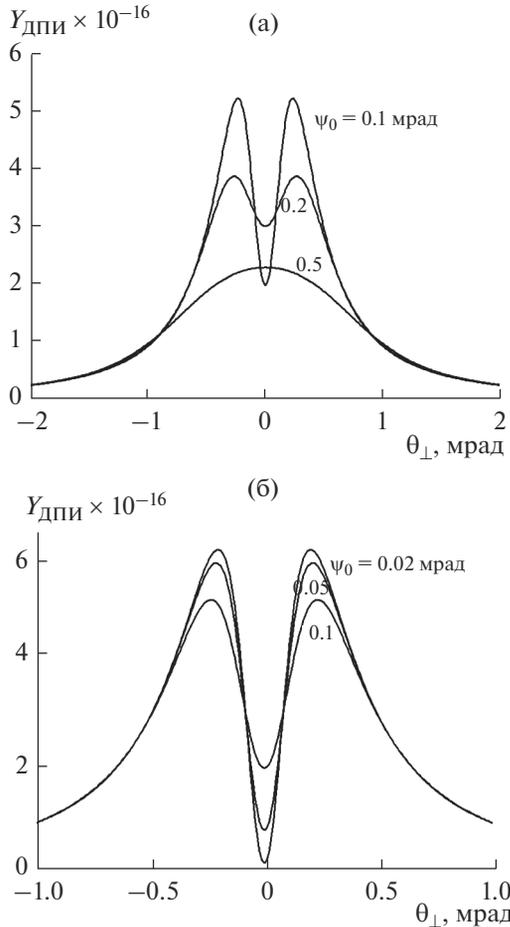


Рис. 2. (а) Зависимость угловой плотности ДПИ от расходимости ψ_0 электронного пучка. $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 5000$. $\psi_0 = 0.1$ мрад $< 1/\gamma = 0.2$ мрад, $\psi_0 = 1/\gamma = 0.2$ мрад и $\psi_0 = 0.5$ мрад $> 1/\gamma = 0.2$ мрад. (б) То же, что на рис. 2, но при меньшей расходимости ψ_0 . $\psi_0 < 1/\gamma = 0.2$ мрад.

Функция $F_{\text{ДПИ}}(\psi_0)$, описывает зависимость числа излученных в коллиматор фотонов ДПИ от расходимости электронного пучка ψ_0 и размера прямоугольного коллиматора $\pm\theta'_{\perp}$ и $\pm\theta'_{\parallel}$. Формула (10) для заданного коллиматора определяет однозначную связь между числом $N_{\text{ДПИ}}$ фотонов, излученных в коллиматор, и расходимостью электронного пучка.

Рассмотрим зависимости угловой плотности ДПИ и числа фотонов коллимированного ДПИ от расходимости электронного пучка. Для определенности положим $\chi'_0 = -10^{-5}$, значение которой определяется частотой излучения и материалом мишени. На рис. 2 представлены кривые углового распределения плотности ДПИ, построенные по формуле (9б) для пучков релятивистских электронов с различными параметрами расходимости ψ_0 . Кривые построены для энергии релятивистского электрона $E \approx 2.55$ ГэВ

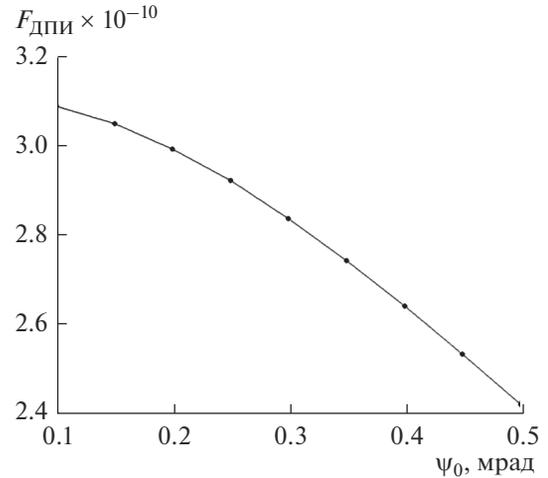


Рис. 3. Зависимость числа фотонов ДПИ, излученных в коллиматор, от расходимости электронного пучка ψ_0 . Размер коллиматора $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = 3\gamma^{-1}$, $\gamma = 5000$.

($\gamma = 5000$) при фиксированном значении компоненты угла излучения (наблюдения) $\theta_{\parallel} = 0$.

На рис. 2а представлены кривые, построенные для значений параметра расходимости ψ_0 порядка и больше характерного угла излучения $1/\gamma$, а на рис. 2б — для меньших значений параметра расходимости ($\psi_0 < 0.2$ мрад $= 1/\gamma$). Рисунки демонстрируют наличие значительной зависимости угловой плотности ДПИ от расходимости электронного пучка, вплоть до значений расходимости порядка $\psi_0 = 0.02$ мрад для данной энергии электронов. Следует отметить, что при изменении расходимости относительно значения $\psi_0 = 1/\gamma$ происходит качественное изменение формы углового распределения ДПИ (рис. 2а и 2б).

На рис. 3–5 представлены построенные по формуле (10б) кривые, описывающие функцию $F_{\text{ДПИ}}(\psi_0)$ при различных значениях параметров коллимации фотонного пучка θ'_{\perp} и θ'_{\parallel} . Зависимость от толщины мишени присутствует только в коэффициенте перед функцией $F_{\text{ДПИ}}(\psi_0)$.

Кривые на рис. 3, 4, построенные для коллиматора с размерами, соответственно, $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = 3\gamma^{-1} = 0.6$ мрад и $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = \gamma^{-1} = 0.2$ мрад, показывают заметное уменьшения числа фотонов ДПИ излученных в коллиматор при увеличении расходимости электронного пучка. Однако кривая на рис. 5, построенная для коллиматора с параметрами $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = 0.5\gamma^{-1} = 0.1$ мрад, показывает заметное увеличение числа фотонов коллимированного ДПИ при увеличении расходимости электронного пучка. Это отражает тот факт, что угловая плотность в характерном для ДПИ минимуме возрастает при увеличении угло-

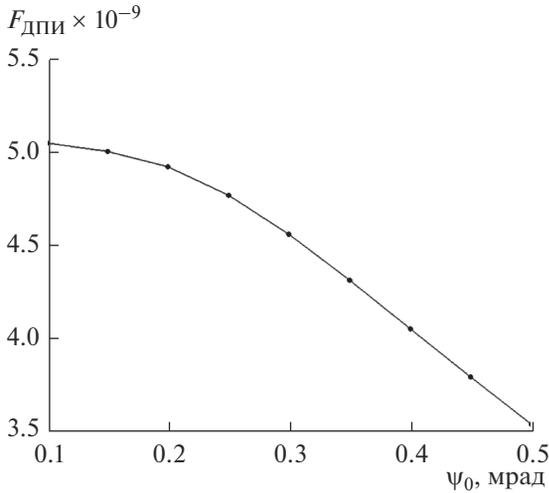


Рис. 4. То же, что на рис. 4, но для $\theta_{\perp} = \theta_{\parallel} = \gamma^{-1}$.

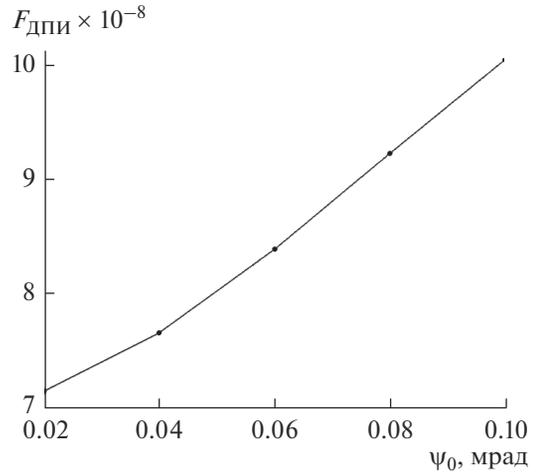


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для $\theta_{\perp} = \theta_{\parallel} = 0.5\gamma^{-1}$.

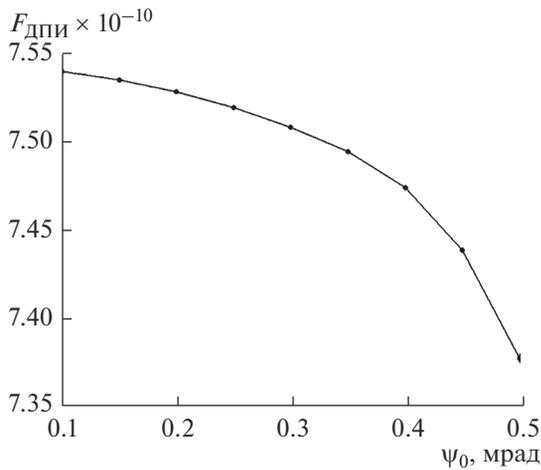


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но для $\theta_{\perp} = \theta_{\parallel} = 10\gamma^{-1}$.

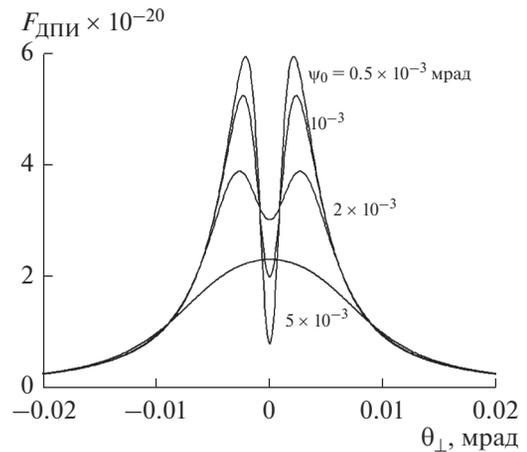


Рис. 7. Зависимость угловой плотности ДПИ от расходимости ψ_0 электронного пучка. $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 500000$.

вой расходимости (рис. 2б), а именно в области этого минимума и располагается коллиматор с параметрами $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = 0.5\gamma^{-1} = 0.1$ мрад. На рис. 6 представлена кривая зависимости функции при больших размерах коллиматора $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = 10\gamma^{-1} = 2$ мрад, когда в него попадают практически все фотоны ДПИ. В этом случае наблюдается очень слабая зависимость выхода фотонов ДПИ от расходимости пучка электронов.

На рис. 7 представлены построенные по формуле (96) кривые, демонстрирующие зависимость угловой плотности ДПИ от расходимости электронного пучка при энергии релятивистского электрона $\gamma = 500000$ ($E \approx 255$ ГэВ) и параллельной компоненты угла наблюдения $\theta_{\parallel} = 0$. Из рис. 7 видно, что заметная зависимость угло-

вой плотности ДПИ от расходимости пучка для данной энергии электронов наблюдается в области значений параметра расходимости $5 \times 10^{-3} \leq \psi_0 \leq 5 \times 10^{-4}$ мрад. Это значит, что ДПИ можно использовать и для индикации пучков электронов с такой энергией. На рис. 8 представлена зависимость числа фотонов ДПИ, излученных в коллиматор $\theta'_{\perp} = \theta'_{\parallel} = 3\gamma^{-1}$, от расходимости ψ_0 пучка электронов с $\gamma = 500000$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе теоретически исследуется дифрагированное переходное излучение пучка релятивистских электронов, пересекающих тонкую монокристаллическую пластинку в геомет-

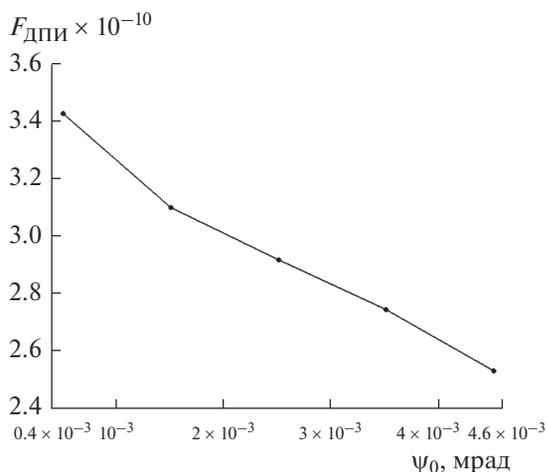


Рис. 8. Зависимость числа излученных фотонов ДПИ в коллиматор от расходимости электронного пучка ψ_0 . Размер коллиматора $\theta_{\perp} = \theta_{\parallel} = 3\gamma^{-1}$, $\gamma = 500000$.

рии рассеяния Лауэ. Получено выражение, описывающее угловую плотность ДПИ усредненную по всем возможным прямолинейным траекториям электрона в пучке. Для усреднения используется двумерное распределение Гаусса. Проведенные расчеты показали существование значительной зависимости угловой плотности ДПИ от расходимости электронного пучка. Для рассматриваемого случая тонкой монокристаллической мишени получено выражение, описывающее число коллимированных фотонов ДПИ, возбуждаемого пучком релятивистских электронов. Показано, что число фотонов коллимированного ДПИ также существенно зависит от расходимости электронного пучка, в то время как полный выход излучения без коллимации практически не зависит от расходимости электронного пучка.

Полученное в настоящей работе выражение для числа фотонов коллимированного ДПИ может использоваться для определения расходимости пучков релятивистских электронов, что значительно упрощает индикацию по сравнению с использованием углового распределения ДПИ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (государственное задание № 3.4877.2017/ВУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гарибян Г.М., Ши Янг* Рентгеновское переходное излучение, Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983.
2. *Caticha A.* // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 4322.
3. *Nasonov N.N.* // Phys. Lett. A. 1998. V. 246. P. 148.
4. *Гарибян Г.М., Ян Ши* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 930.
5. *Барышевский В.Г., Феранчук И.Д.* // ЖЭТФ. Т. 61. С. 944.
6. *Blazhevich S.V., Noskov A.V.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2006. V. 252. P. 69.
7. *Blazhevich S.V., Noskov A.V.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 3770.
8. *Блажевич С.В., Носков А.В.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. С. 875.
9. International Linear Collider (ILC) Technical Design Report, 12 June 2013.
10. A Multi-TeV linear collider based on CLIC technology: CLIC Conceptual Design Report / Ed. Aichele M. CERN, 2012. 841 p. <https://doi.org/10.5170/CERN-2012-007>
11. *Блажевич С.В., Москаленко Н.И., Коськова Т.В., Носков А.В., Ткаченко Е.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2016. № 12. С. 72.

Influence of the Divergence of the Relativistic Electron Beam on Diffracted Transition Radiation Exited by Them in Monocrystalline Target

S. V. Blazhevich¹, M. V. Bronnikova¹, A. V. Noskov^{2, *}

¹Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

²Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, 308012 Russia

*e-mail: noskovbupk@mail.ru

The dependence of the angular density and the photons yield of the collimated diffracted transition radiation (DTR) generated in a thin single crystal plate by a beam of relativistic electrons on the beam divergence are studied. The expression describing the DTR angular density averaged by all the rectangular trajectories of electrons in the beam are derived. For the averaging the two-dimensional Gauss distribution was used. The considerable dependence of the angular density of collimated DTR photons on the electron beam divergence is shown. The expression describing the number of collimated DTR photons is obtained. The considerable dependence of the photon number of collimated DTR are shown.

Keywords: beam of relativistic electrons, beam divergence, the diffracted transitional radiation, single crystal, angular density.

УДК 539.231

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И АДГЕЗИЯ ПОКРЫТИЙ TiN/Ti НА СПЛАВЕ Zr–1% Nb, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2020 г. Ле Чжан^a, *, Н. Н. Никитенков^a, В. С. Сыпченко^a,
О. С. Корнева^a, Е. Б. Кашкаров^a, Яомин Ван^a

^aНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, 634050 Россия

*e-mail: 304060488@qq.com

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 04.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

Тонкопленочные покрытия TiN наносились на сплавы Zr–1% Nb с использованием вакуумно-дуговой плазмы в два этапа. Сначала осуществлялась плазменно-иммерсионная ионная имплантация титана (ПИИИ), затем, не прерывая эксперимент, выполняли вакуумно-дуговое осаждение TiN. Режимы ВДО и ПИИИ для получения наиболее эффективного покрытия (с точки зрения защиты подложки от коррозии и водородного охрупчивания) определены предварительно. В рамках исследований механических свойств полученных покрытий проведено изучение изменений адгезии покрытий в условиях Арктики (при температуре –20°C, лед морской воды) и наводороживания образцов. Установлено, что наилучшей адгезионной прочностью обладают покрытия, замороженные в лед морской воды на 24 ч, образцы которых предварительно не насыщались водородом. Кратко обсуждается механизм установленного эффекта.

Ключевые слова: циркониевый сплав, нитрид титана, ионная имплантация, дуговое осаждение, адгезия, морская вода, Арктика, водород.

DOI: 10.31857/S1028096020090125

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что циркониевые сплавы, в том числе Zr–1% Nb, являются важными конструкционными и функциональными материалами во многих современных технологиях и технических устройствах. Например, их используют в ядерных реакторах в качестве материалов оболочек ТВЭЛов. Нитрид титана используется в качестве защитного покрытия благодаря его прочности, твердости и химической стабильности.

С целью защиты изделий из циркония от водородного охрупчивания в настоящей работе исследовались возможности нанесения покрытий нитрида титана (TiN) на поверхность сплава Zr–1% Nb с использованием плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) из вакуумного дугового разряда (ВДР) титана и вакуумно-дугового осаждения (ВДО) TiN. При этом обе операции производились последовательно в одном эксперименте.

Различия в коэффициентах теплового расширения при эксплуатации покрытий в условиях перепадов температур и другие неблагоприятные факторы, воздействующие на материал покрытия

и подложки, могут привести к разрушению покрытия. Поэтому одной из наиболее важных проблем при разработке технологии нанесения покрытия является обеспечение хорошей адгезии покрытия и его устойчивости в условиях эксплуатации. В работах [1, 2] проблема адгезии покрытий TiN на сплаве Zr–1% Nb при термоциклировании в области повышенных температур (до 800°C) решалась путем создания титанового подслоя методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) титана на поверхности Zr1% Nb перед нанесением покрытия TiN методом реактивного магнетронного распыления (МР). Настоящая статья является продолжением работы [2]. В отличие от этой работы, в которой осаждение покрытия TiN осуществлялось методом МР, покрытие осаждалось из плазмы вакуумного дугового разряда (ВДР). Кроме того, адгезия покрытий изучалась не при термоциклировании в области повышенных температур, а в модельных условиях Арктики (при пониженных температурах и солёности морской воды). ПИИИ титана и ВДО TiN на поверхность сплава Zr–1% Nb производились на установке “Радуга-спектр” от-

Таблица 1. Параметры очистки и нанесения покрытий

Параметры	Ионная очистка	Имплантация (ПИИИ)	Нанесение покрытия (ВДО)
Ток в разряде, А	50 (тлеющий)	70 (дуговой)	70
Давление, Па	0.15	0.15	0.3
Смещение, В	1500	1500	150
Ar, %	100	100	20
N ₂ , %	0	0	80
Время, мин	3	30	30

деления экспериментальной физики Томского политехнического университета, разработанной авторами [3, 4] и описанной в работе [2]. В этой многофункциональной установке реализован целый ряд ионно-плазменных методов, включая ПИИИ и ВДО из плазмы МР и ВДР.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование формирования покрытий TiN на поверхности сплава Zr–1% Nb и влияния условий Арктики на адгезию названных покрытий. В статье, приведены результаты многолетних исследований, проведенных в разных условиях.

ОБРАЗЦЫ, УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы Zr–1% Nb размером 20 × 20 × 1 мм использовали в качестве подложки, которую тщательно очищали перед помещением в вакуумную камеру. Поверхности образцов шлифовали до средней шероховатости 0.05 мкм (по данным профилометра Wave line 20). Дополнительная очистка поверхности проводилась непосредственно в камере установки перед нанесением покрытия бомбардировкой ионами аргона (табл. 1). В настоящей работе использовался вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. Предельно достижимое остаточное давление в камере испарителя составляло 2.5×10^{-3} Па, рабочее давление представлено в табл. 1, откачка была безмасляной. В качестве материала для катода использовался титан марки ТПЧ (99.99%). Частота следования импульсов при подаче потенциала смещения на подложку составляла 10^5 имп · с⁻¹. Напряжение в максимуме импульса $V_{\text{макс}}$ (смещение на подложке) могло варьироваться от 0 до –1500 В. Как следует из анализа зависимости параметров полученных покрытий от величины этого смещения, наилучшие результа-

ты для ПИИИ получены при $V_{\text{макс}} = -1500$ В, для ВДО $V_{\text{макс}} = -150$ В.

В табл. 1 приведены основные параметры ионной очистки, ПИИИ и ВДО, а также представлены режимы, при которых на установке Радуга-спектр получены структуры TiN/Ni/Zr–1% Nb, обладающие самой низкой скоростью сорбции водорода.

Насыщение образцов осуществлялось методом Сиверста (в течение одного часа в водородной атмосфере при давлении 2 атм. и температуре 450°C). Условия Арктики моделировались следующим образом. Морскую воду с соленостью 32‰ (промилле) получали разведением аптечной соли Мертвого моря в дистиллированной воде. Заморозка образцов, погруженных в морскую воду так, чтобы вода соприкасалась со всеми поверхностями образца, производилась в откалиброванном по температуре морозильнике. Образцы выдерживались во льду морской воды при температуре –20°C в течение 24 ч, после чего лед превращался в воду при комнатной температуре, и образцы извлекались.

После каждой технологической операции проводили рентгеноструктурный анализ образцов на дифрактометре XRD-7000 (Япония) при скользящем падении рентгеновского пучка и измерения адгезионной прочности покрытий на установке Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура покрытий

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного при отработке режимов нанесения покрытий. Измерения выполнялись на всех этапах модификации по-

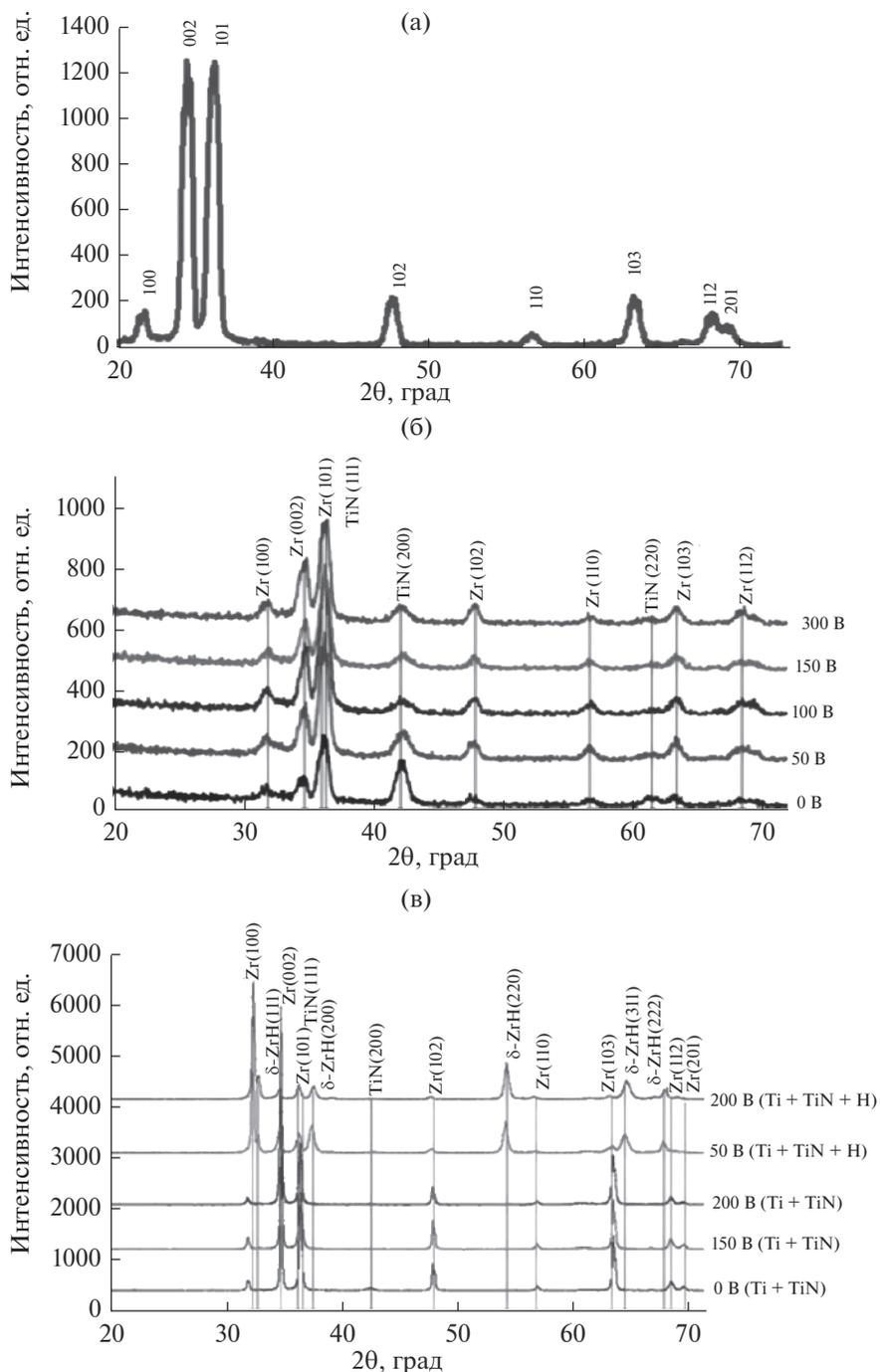


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для образца циркониевого сплава Zr–1% Nb: а – исходный образец, б – после ПИИИ Ti, в – после ПИИИ Ti и нанесения покрытия TiN. Обозначения рядом со спектрами: числа – величины напряжения смещения на образце при ПИИИ и ВДО; в скобках – химические формулы, соответствующие модификации поверхности.

верхности Zr–1% Nb: исходный образец – после ПИИИ – после ПИИИ + ВДО – после насыщения водородом полученной системы. Для образцов после ПИИИ при отсутствии потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (220) и (222). Видно, что при

увеличении потенциала смещения от –50 до –300 В, ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в направлении (111). Как правило, это изменение текстуры в покрытии TiN объясняется в термодинамическом аспекте. Термодинамическое рассмотрение предложено на основе мини-

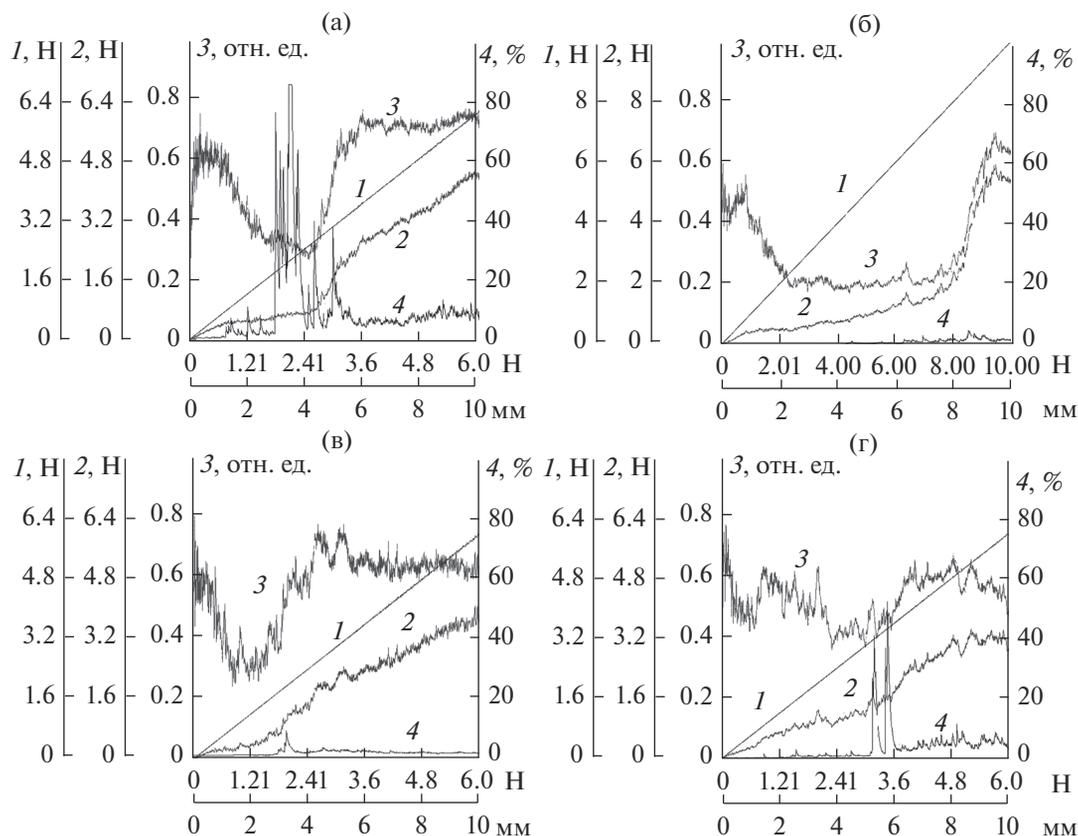


Рис. 2. Адгезионные характеристики покрытия на нитрида титана: а – образец после ПИИИ и нанесения покрытия TiN (исходный); б – образец, подвергнутый обработке (а) и выдержке во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 ч; в – образец, подвергнутый обработке (а) и насыщению водородом методом Сиверста; г – образец, подвергнутый обработке (в) и выдержке во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 часов.

мизации полной энергии, которая является суммой поверхностной энергии и энергии деформации. На дифрактометре видно, что покрытие TiN имеет кристаллическую решетку типа NaCl. Ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (111) является наиболее плотноупакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения в процессе осаждения покрытия [5, 6]. Очевидно, ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (200) обладает наиболее низкой свободной энергией, что способствует преимущественному росту кристаллитов в этом направлении при отсутствии смещения или низком смещении. Из рис. 1 видно также, что после насыщения образцов водородом появляется фаза ZrH с преимущественным направлением плоскости (111), и ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в том же направлении (111).

Аналогичные результаты по изменению ориентации текстуры покрытия также наблюдали в другой работе [7]. Сравнение рис. 1а и 1б позволяет утверждать также, что ионно-иммерсионная имплантация из плазмы дугового разряда титана

в сплав Zr–1% Nb не приводит к изменению фазового состава, но приводит к изменению параметров кристаллической решетки (к деформации решетки). Таким образом, имплантированный титан находится в Zr–1% Nb в растворенном состоянии.

Адгезия покрытий в зависимости от условий эксплуатации

Сила сцепления между покрытием и подложкой (адгезия) определяется притяжением между атомами или молекулами в пределах пограничного слоя “покрытие–подложка”. Как правило, адгезия характеризуется критической нагрузкой в тесте царапины [8] (скретч-тесте). В настоящей работе адгезионные свойства исследовались методом контролируемого нанесения царапины алмазным индентором с помощью прибора Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000. Параметры нанесения царапины были следующие: начальная нагрузка составляла 0.01 Н, конечная нагрузка – 6 Н (рис. 2а–2в), 10 Н (рис. 2г). Скорость царапания составляла 9.63 мм/мин, длина царапины – 10 мм.

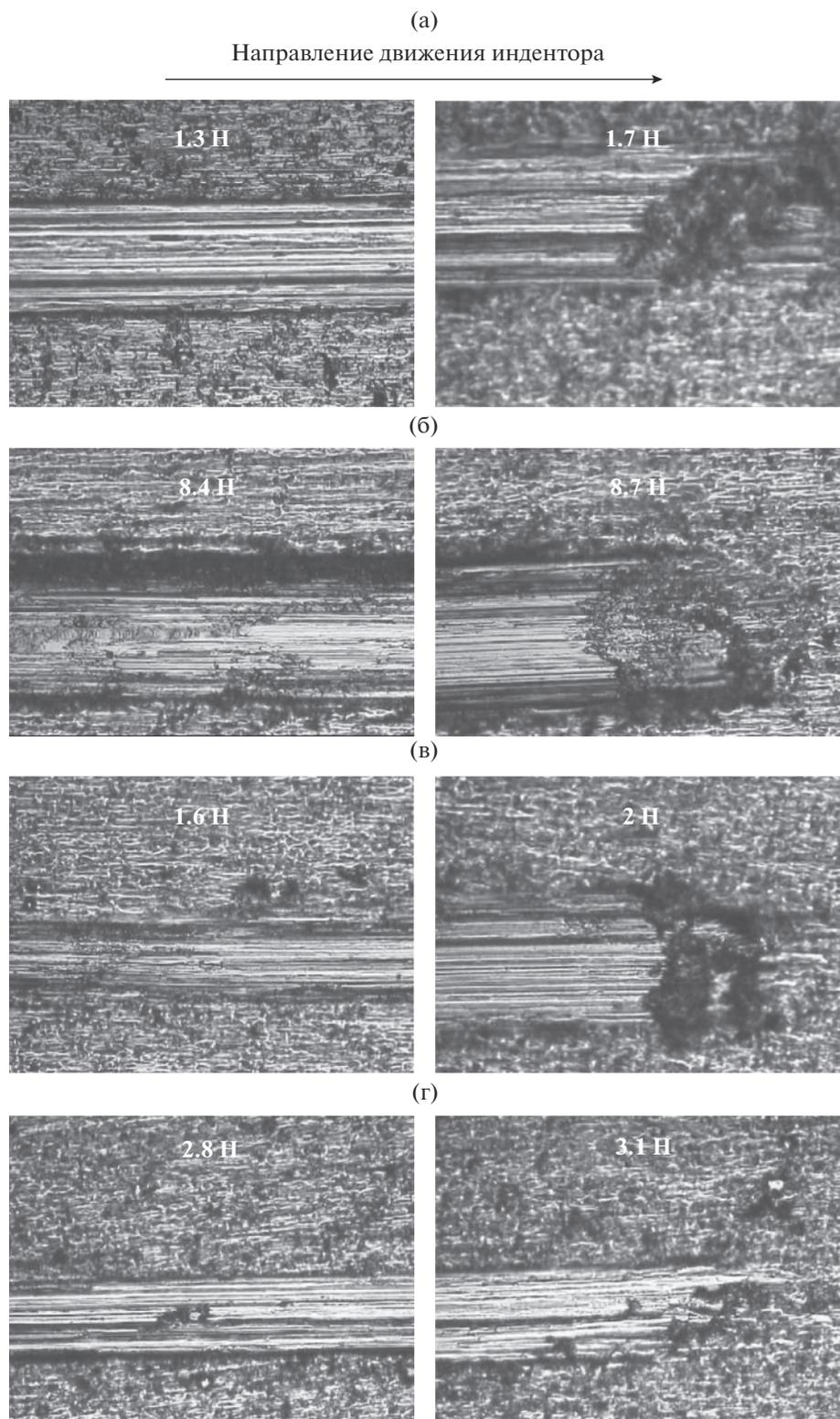


Рис. 3. Оптические изображения треков алмазного кантилевера при царапании покрытий TiN, осажденных методом ВДО на имплантированные титаном подложки из сплава Zr-% Nb. Числами на изображениях указана критическая нагрузка (в Н), приложенная к индентору: а – образец после ПИИИ титана и нанесения покрытия TiN; б – после обработки (а) и выдержки во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 ч; в – после обработки (а) и насыщения водородом методом Сиверста; г – после обработки (в) и выдержки во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 часов.

Оптические изображения треков (царапин) и соответствующие величины представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что наименьшая критическая нагрузка, необходимая для разрушения покрытия, потребовалась для исходного образца (не наводороженного и не замораживаемого) (рис. 3а). Из сравнения рис. 3а–3г видно, что исходное покрытие, прошедшее заморозку в морской воде, обладает наилучшей адгезией (критическая нагрузка равна 8.7 Н) в сравнении с остальными покрытиями, подвергнутыми различным вариантам обработки. Из сравнения рис. 3а–3г следует, что наводороживание исходного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 1.7 до 2 Н, а дальнейшая заморозка наводороженного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 2 до 3.1 Н.

Из описанного поведения критической нагрузки можно сделать вывод, что проведенная заморозка образцов во всех случаях приводит к увеличению адгезионной прочности покрытий. Этот вывод подтверждается рис. 2, по поводу которого следует сразу отметить, что нумерация кривых на рисунке и осей ординат согласованы и означают следующее: 1 – нагрузка индентора (Н); 2 – сила сопротивления (Н); 3 – коэффициент трения (безразмерная величина (Н/Н)); 4 – акустическая эмиссия (%). Оси абсцисс на рисунках: сверху – нагрузка (Н), снизу – длина царапины в миллиметрах. Поведением акустического сигнала (кривые 4) подтверждается сделанный выше вывод относительно увеличения адгезионной прочности покрытия: по ходу царапины сначала наблюдается поперечное растрескивание покрытия, а после достижения критической нагрузки сигнал соответствует контакту индентора с материалом подложки [9]. Отметим также, что после наводороживания исходного образца поперечных трещин в данном покрытии не наблюдается (см. рис. 2а с рис. 2в), что может быть связано с релаксацией внутренних напряжений в покрытии в присутствии водорода [10]. Аналогичные результаты по улучшению адгезионной прочности при пониженных температурах наблюдали в работе [11]. В этой работе изучали изменения адгезии пленок TiN на металлических подложках при низких температурах.

Улучшение адгезии при этом авторы [11] связывают с предпочтительной ориентацией кристаллитов в направлении (111) (из настоящей статьи, рис. 1, это также следует) и изменением относительного объема пленки и подложки в результате охлаждения образцов. Возникающая при этом разбалансировка напряжений и ее дальнейшая релаксация приводит к новому состоянию равновесия, характеризующемуся более плотной упаковкой кристаллитов, и, как следствие, к увеличению адгезионной прочности пленки. В рамках такой концепции может быть объяснен вытекающий из наших данных (рис. 2б–

2г) факт незначительного влияния насыщения водородом на величину адгезионной прочности (водород, как следует из рис. 1, не приводит к созданию новых фаз в пленке TiN).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния насыщения водородом и условий Арктики на адгезию тонкопленочных покрытий TiN на сплаве Zr–1% Nb, полученные методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации из плазмы вакуумного дугового разряда титана и вакуумно-дугового осаждения из той же плазмы, позволяют сделать следующие выводы.

1. Вмораживание полученных образцов с покрытиями в арктический лед приводит к значительному (почти на порядок величины) увеличению адгезионной прочности покрытий, если они предварительно не насыщались водородом.

2. насыщение водородом исходных покрытий не оказывает значительного влияния на адгезионную прочность покрытий как в нормальных условиях, так и при вмороживании образцов с покрытиями в арктический лед на срок до 24 часов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование финансируется Государственной программой “Наука”, исследовательский проект 11.3683.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I. u др. // IOP. Conf. Series: Materials Science and Engineering 2015. V. 81. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012017>*
2. *Ivanova S.V., Glagovskiy E.M., Khazov I.A., et al. // Proc. IV Int. Conf. on Interaction of Hydrogen Isotopes with Structural Materials (Nizhny Novgorod), 2008. P. 51.*
3. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., et al. // Surface and Coating Technology. 2016. V. 308. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.111>*
4. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Syrtanov M.S., et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 370. P. 142.*
5. *Johansen O.A., Dontje J.H., Zenner R.L.D. // Thin Solid Films. 1987. V. 153 (1–3). P. 75.*
6. *Leoni M., Sadri P., Rossi S., Fedrizzi L., Massiani Y. // Thin Solid Films. 1991. V. 345 (2). P. 263.*
7. *Greene J.E., Sundgren J.E., Hultman L., Petrov I., Bergstrom D.B. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2928.*
8. *Tong L., Meng F., Wang L., Huang M. // Proc. IV Int. Conf. on Vac. Technol. and Surf. Engineer. 2011. P. 235.*
9. Электронное строение и свойства кислородсодержащих комплексных соединений и оксидных структур. 2012. 21с. // Электронный ресурс <https://pandia.ru/text/80/599/20996.php>
10. *Каушаров Е.Б. // Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr–1Nb вакуумными ионно-*

плазменными методами для защиты от проникновения водорода. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: Томск, 2018. 111 с.

11. *Deng Ya, NieChao-yin, DingYing, Wei Li-dan, Zhou Xiao-gan, Li Ning // Transactions of Materials and Heat Treatment. 2012. V. 33. P. 107.*

Hydrogen Permeability and Adhesion of TiN/Ti Coatings on Zr–1% Nb Alloy Produced by Vacuum Ion-Plasma Methods

Le Zhang^{1,*}, N. N. Nikitenkov^{1,**}, V. S. Sypchenko¹, O. S. Korneva¹, E. B. Kashkarov¹, Yaomin Wang¹

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, School of Nuclear Engineering, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: 304060488@qq.com*

***e-mail: nikitnikov@tpu.ru*

The TiN thin films were deposited on Zr–1% Nb by using vacuum-arc plasma in 2 steps. First, plasma-immersion ion implantation (PIII) of titanium was carried out in the Zr–1% Nb-surfaces and then without interrupting experiment, TiN was create by vacuum-arc deposition (VAD) method. The VAD and PIII modes for obtaining the most effective coating (for protecting the substrate from corrosion and hydrogen embrittlement) are previously determined. For the study of the mechanical properties of the obtained coatings in extreme conditions, a study of changes in the adhesion of coatings under Arctic conditions (at a temperature of –20°C, ice of seawater) and hydrogenation of samples was made. It was established that coatings frozen in the seawater ice for 24 hours, the samples of which were not previously saturated with hydrogen, have the best adhesive strength. The mechanism of the established effect is briefly discussed.

Keywords: zirconium alloy, titanium nitride, ion implantation, arc deposition, adhesion, seawater, Arctic, hydrogen.

УДК 533.924;537.534.8

ЭВОЛЮЦИЯ ПРОФИЛЯ Si НАНОСТРУКТУР ПРИ РАСПЫЛЕНИИ В АРГОНОВОЙ ПЛАЗМЕ ВЧИ РАЗРЯДА

© 2020 г. А. С. Шумилов^а, *, И. И. Амиров^а

^аЯрославский филиал Физико-технологического института
им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: AndShumilov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 22.01.2020 г.

Представлены результаты экспериментального исследования и моделирования эволюции профиля Si гребенчатых наноструктур при низкоэнергетическом распылении ($E_i \sim 100$ эВ) в плазме Ar высокочастотного индукционного разряда. Моделирование проводили в зависимости от величины коэффициентов прилипания Si–Si с учетом угловой зависимости выхода распыленных атомов Si. Результаты численного моделирования находились в хорошем согласии с экспериментом при коэффициенте прилипания атомов Si равном 0.9–1 и функции углового выхода распыленных атомов Si близкой к распределению $\cos^{0.1}(x)$. Из данных моделирования тестовых структур была определена зависимость коэффициента выхода атомов Si от угла падения ионов Ag^+ . Максимум этой функции находился при угле равном $\sim 65^\circ$ относительно нормали поверхности. Экспериментально была определена зависимость коэффициента распыления Si ионами Ag^+ от энергии ионов на плоской поверхности в диапазоне 50–200 эВ.

Ключевые слова: численное моделирование, ионно-плазменное распыление, ионы Ag, Si, наноструктуры, эволюция профиля, коэффициент распыления, функция распыления от угла падения ионов, пересаднение, коэффициент прилипания атомов Si.

DOI: 10.31857/S1028096020090198

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-плазменная обработка микро- и наноструктурированной (МН) поверхности материалов в плазме широко применяется в различных областях нанотехнологии. В технологии микро- и нанoeлектроники она используется для уменьшения шероховатости поверхности Si, изготовления элементов магнитной памяти и формирования дорожек металлизации при ионно-плазменном осаждении меди на МН структуры [1–5]. В таких процессах важным фактором, влияющим на его характер, является пересаднение распыляемого материала на боковые стенки МН структур. Так исследования низкоэнергетического распыления в плазме Ar, микроструктурированной в виде микростолбиков, микростержней поверхности Mo и W показали, что скорости распыления структурированной и гладкой поверхностей отличаются [6, 7]. Это объяснялось влиянием пересадненных атомов металла на стенки. Механизм и модели развития морфологии поверхности при ионной бомбардировке рассматривались во многих работах [8–12]. Было показано, что в

зависимости от материала и условий распыления коэффициент распыления материала структурированной поверхности может быть меньше или больше, чем при распылении его гладкой поверхности. Это связано с тем, что при распылении структурированной поверхности возникают два конкурирующих процесса. Первый процесс обусловлен увеличением коэффициента выхода за счет увеличения угла падения ионов, а второй – снижением выхода в результате прилипания распыленных частиц на стенки МН структур. Работ, посвященных моделированию распыления топологических МН структур с учетом этих факторов немного [13–15]. Вопросы моделирования формирования ямок травления возникают также при распылении поверхности фокусированным ионным пучком. В таких процессах необходимо учитывать эффект пересаднения атомов и влияния функции углового распределения (ФУР) распыленных атомов на получаемый профиль [16, 17]. Ранее нами был разработан метод моделирования распыления наноструктурированной поверхности Si [15]. Метод был применен для моделирова-

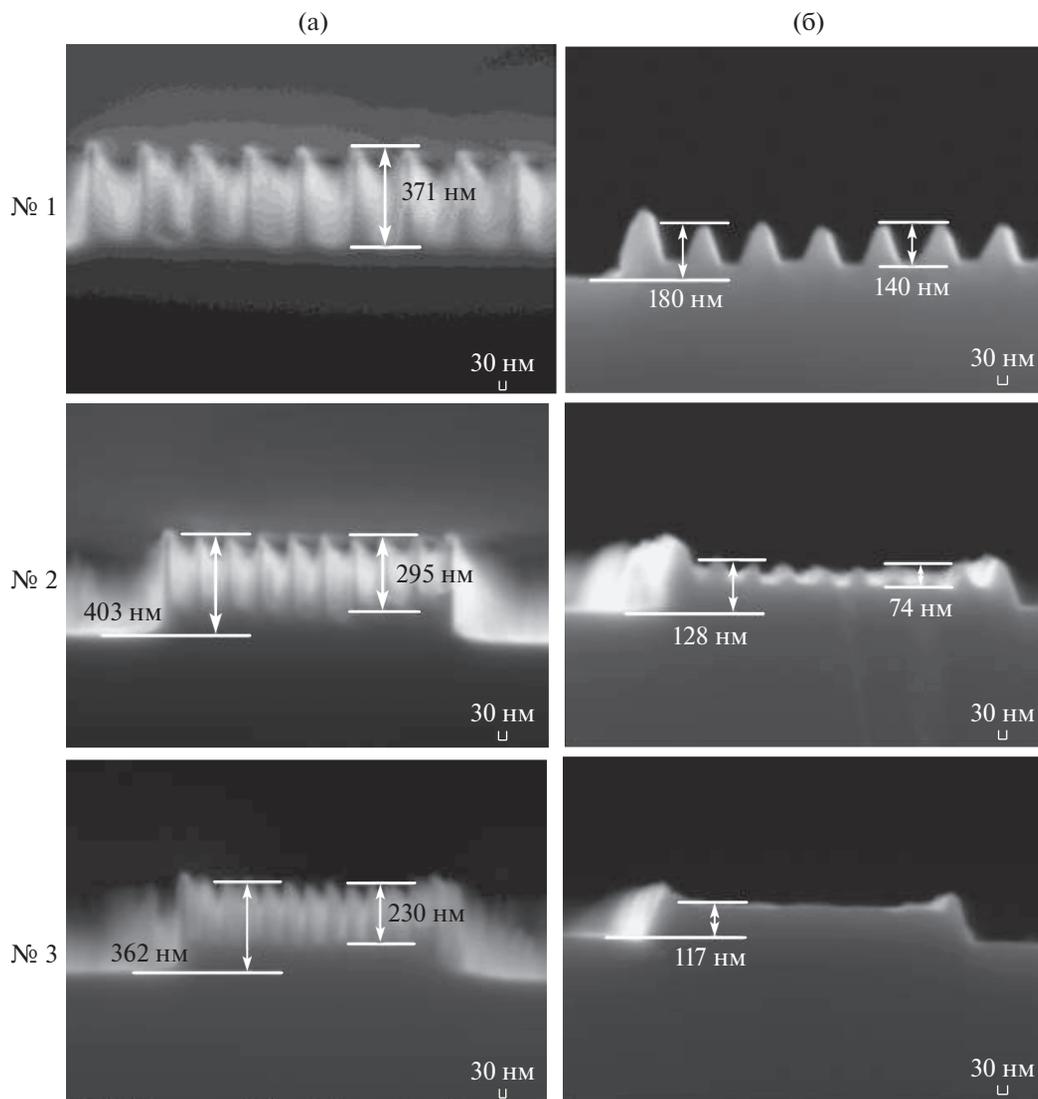


Рис. 1. Вид трех разных гребенчатых наноструктур Si (№ 1–3) с аспектным отношением 2,5, 3,3 и 4,0, соответственно, до (а) и после 80 с распыления в плазме Ar (б).

ния распыления ионами Ag^+ микроканавочных структур в Si. Однако из экспериментальных данных эволюции профиля канавочных структур и моделирования такого процесса определение коэффициента прилипания Si–Si (коэффициент β) и ФУР распыленных атомов Si было затруднено ввиду сглаженности профилей. Целью данной работы являлось моделирование эволюции профиля Si высокоаспектных гребенчатых наноструктур при низкоэнергетической ($E_i = 100$ эВ) ионной бомбардировке в плазме Ar и определение на основе полученных данных коэффициента β и ФУР распыленных атомов Si. В работе моделировали экспериментально полученные профили распыления высокоаспектных гребенчатых наноструктур Si в виде решетки стенка/канавка нано-

метровых размеров с разным аспектным отношением (отношение ширины канавки к ее высоте) (рис. 1а). Изменяющийся профиль такой гребенчатой структуры в процессе ее распыления является наиболее удобным тестовым объектом моделирования эволюции профиля для определения на основе его β и ФУР. Они были подстроечными параметрами при моделировании. В работе экспериментально определена зависимость коэффициента распыления атомов Si от энергии ионов Ag^+ . Кроме этого на основании экспериментально полученных профилей распыления гребенчатых наноструктур была определена зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по распылению гребенчатых наноструктур Si проводили в реакторе плотной плазмы ВЧ-индукционного разряда, подробно описанном в [18]. В таком реакторе для управления энергией бомбардирующей поверхность образца ионов, на электрод через устройство согласования подавали высокочастотную (ВЧ) мощность смещения P_{sb} ($f = 13.56$ МГц, $W = 50-300$ Вт). При этом ВЧ-электрод приобретал отрицательный потенциал самосмещения $-U_{sb}$. В работе, как в [18] полагали, что средняя энергия падающих ионов E_i определялась как $E_i \sim eU_{sb}$. Плотность ионного тока определяли из линейной зависимости $-U_{sb}$ от P_{sb} [18]. Коэффициент распыления Y атомов Si от энергии ионов определялся по следующей формуле:

$$Y [\text{atom/ion}] = \frac{V\rho eN_A}{j_i M}, \quad (1)$$

где V – скорость распыления металла, ρ – плотность Si, e – заряд электрона, N_A – число Авогадро, j_i – плотность ионного потока, M – атомная масса.

Условия проведения эксперимента в плазме аргона были следующими: $P = 0.08$ Па, $W = 800$ Вт. Расход Ar был равен 10 нсм³/мин (при нормальных условиях). Плотность ионного тока при таких условиях равнялась 10.4 мА/см². Однородность ионного потока на электрод диаметром 100 мм была выше 95% .

Образцами служили пластинки Si КДБ 10 (100) размером 10×10 мм, на поверхности которых методом анизотропного плазмохимического травления были протравлены три вида гребенчатых наноструктур Si с разной шириной, высотой канавок и разным их аспектным отношением, указанными на рис. 1а. Начальный профиль гребенчатых наноструктур Si и после распыления в течение 80 с определяли с использованием растрового электронного микроскопа LEO 430. Скорость распыления Si на плоской поверхности определяли по глубине ступеньки, образующейся после распыления Si через маску фоторезиста за определенное время. Ступеньку травления измеряли с помощью профилометра TALYSTER.

Методика определения ФУР и коэффициента β

После одновременного распыления трех видов гребенчатых наноструктур в плазме Ar при средней энергии ионов ~ 100 эВ в течение 80 с с помощью РЭМ определяли профиль их распыления (рис. 1б). С использованием разработанного метода моделировали профиль распыления гребенчатых наноструктур № 1 в зависимости от вида ФУР и коэффициента β и определяли, при каком

ФУР и коэффициенте β смоделированный профиль был наиболее близким по форме с экспериментально полученным профилем. На следующем этапе, при полученной функции углового распределения и коэффициенте β , определяли насколько профили распыления гребенчатых наноструктур № 2 и № 3 совпадали с экспериментом. В случае их несоответствия проводили корректирование параметров до полного совпадения результата моделирования профиля всех трех гребенчатых наноструктур с экспериментальными данными. На основании этого определяли ФУР и коэффициент β .

В отличие от ионно-пучкового распыления особенностью ионно-плазменных процессов распыления, проводимых в реакторе плотной плазмы ВЧ-индукционного разряда, является широкая функция распределения ионов по энергиям (ФРИЭ). При подаче мощности ВЧ-смещения на подложку ФРИЭ является двугорбой [19, 20]. Вид ФРИЭ мог повлиять на характер распыления наноструктур. Одной из целей работы было также моделирование влияния вида ФРИЭ на эволюцию профиля исследуемой структуры при ее распылении.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод моделирования эволюции профиля Si наноструктур при ионно-плазменном распылении основывался на методе ячеек и методе Монте-Карло представления потока ионов и модели взаимодействия ионов с поверхностью. Метод подробно описан в [15]. Модель включала следующие процессы: зависимое от энергии и угла падения физическое распыление Si ионами и отраженными от стенок атомами аргона; переосаждение распыленных атомов Si; поверхностная диффузия атомов материала. Основными параметрами моделирования являлись: функция распределения ионов по энергии (ФРИЭ), функция углового распределения падающих ионов σ_i , коэффициент распыления Si при заданной энергии ионов Y_{sp} и функция угловой зависимости коэффициента распыления Si – $g_{sp}(\varphi)$. Последние два параметра определяли экспериментально.

Моделирование профиля распыления Si наноструктур в плазме Ar проводили как при моноэнергетическом ионном потоке с энергией 100 эВ, так и двугорбом ионном распределении ионов по энергиям с максимумами при 30 и 170 эВ. Измерения ФРИЭ ионов, падающих на поверхность ВЧ-электрода, показывали, что она является двугорбой [19]. Средняя энергия в последнем случае также равнялась 100 эВ. При $kT_i = 0.3$ эВ и $E_i = 100$ эВ величина среднеквадратичного углового отклонения ионов σ_i равнялась 2.8° [15]. На первом эта-

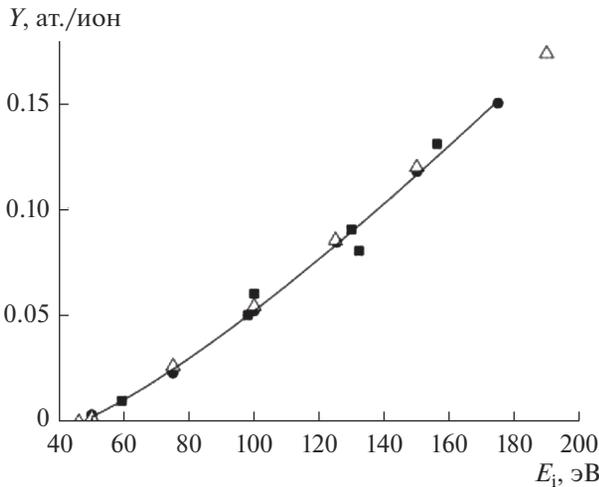


Рис. 2. Зависимость коэффициента выхода атомов Si на один ион от энергии ионов Ag^+ , определенные экспериментально (■), по данным Matsunami [23] (●), полученные моделированием (Δ).

пе моделирования, ФРИЭ считали моноэнергетической. Плотность ионного потока при моделировании равнялась $\Gamma_{Ag^+} = 6.5 \times 10^{16}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$, что соответствовало условиям эксперимента.

Коэффициент выхода атомов материала на один ион Y_{sp} на плоской поверхности определялся выражением (2):

$$Y_{sp}(E_i, \varphi) = f_{sp}(E_i)g_{sp}(\varphi), \quad (2)$$

$f_{sp}(E_i)$ – функция зависимости коэффициента распыления от энергии иона. Ее определяли экспериментально и теоретически [15], $g_{sp}(\varphi)$ – функция зависимости коэффициента распыления от угла падения иона относительно нормали поверхности – угловая функция распыления. Конкретный вид функции $g_{sp}(\varphi)$ определяли из экспериментальных данных угла фасетирования прямоугольной столбчатой структуры и отношения скорости травления структурированной и гладкой поверхности Si с учетом литературных данных.

Известно, что при низкоэнергетической ионной бомбардировке ФУР отличается от обычного косинусного распределения [11, 12, 21]. Она может быть представлена в общем виде (3) [11, 21]:

$$f(\theta) = A \cos^n(\theta). \quad (3)$$

Однако ее вид может быть более сложным. Измерения ФУР ряда металлов при энергии бомбардирующих ионов $E_i < 500$ эВ [21] показали, что максимум эмиссии одних металлов совпадал с направлением нормали к поверхности, а других наблюдался при угле $\theta \approx 30^\circ$. В этом случае угло-

вые распределения описывались функцией вида (4):

$$f(\theta) = A \cos^m(\theta) - B \cos^n(\theta), \quad (4)$$

где θ – угол вылета распыленного атома, A, B, n, m – подгоночные параметры.

В работе [15] при моделировании распыления ионами Ag^+ микроканалов в кремнии наилучшие результаты были получены при угле максимального выхода распыленных частиц, равном $\sim 50^\circ - 55^\circ$ при энергии ионов ~ 125 эВ. При моделировании профиля распыления структур Si ФУР задавали в виде (3) и (4). Коэффициент n в (3) изменяли в диапазоне 0.1–2.

Вероятность прилипания распыленных атомов зависит от их энергии [4, 11]. Расчеты показывают, что энергия распыленных атомов мишени при бомбардировке ее ионами Ag^+ почти в 20 раз меньше энергии падающего иона [22]. Поэтому далее считали, что энергия пересаждаемых атомов Si составляла 5–6 эВ. При такой энергии вероятности прилипания, например, атомов меди к меди были близки к единице и составляли ~ 0.8 [4, 14]. В работе [15] наилучшие результаты численного моделирования были получены при значениях вероятности прилипания, равной 0.9. При моделировании вероятность β варьировали в диапазоне от 0 до 1.0.

Начальные профили распыления № 1–3 для модели создавались растриванием снимков начальных экспериментальных профилей (рис. 1а) в графический формат “*.ВМР”. При этом сохранялись все пропорции и размеры начальной геометрии профилей микроструктур. Ширина профилей гребенчатых структур в численных экспериментах с учетом открытой поверхности равнялась 6.5 мкм, что соответствовало ~ 3600 ячейкам.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение коэффициента распыления Si в плазме Ag от энергии ионов показало, что он изменялся в согласии нашими расчетными данными, полуэмпирическими формулами Matsunami [23] и с результатами моделирования методом молекулярной динамики [24] (рис. 2). Коэффициент распыления на плоской поверхности при $E_i \approx 100$ эВ Y_{sp} равнялся ~ 0.055 атомов Si на ион.

Распыление гребенчатых наноструктур Si при энергии ионов 100 эВ в течение 80 с показало, что их вид резко изменился. Первоначально прямоугольные гребенки № 1 и № 2 стали треугольными (рис. 1б). В результате распыления их высота уменьшилась на $\sim 220 - 230$ нм. Относительно ровной поверхности высота гребенчатых наноструктур уменьшились на ~ 250 и 275 нм, соответственно. Более сильное уменьшение высоты узких гре-

бенок № 2 по сравнению с более широкими гребенками № 1 объясняется тем, что развитие треугольного профиля на них происходит быстрее. Гребенчатые наноструктуры № 3 с начальной высотой 230 нм оказались почти полностью сглаженными (рис. 1б, № 3). Это также объясняется более быстрым распылением узких гребенок. Относительно ровной поверхности их высота уменьшилась на ~245 нм. Это меньше, чем в случае более широких гребенок и объясняется, как будет показано далее, переосаждением атомов Si.

Возникновение треугольного профиля первоначально прямоугольных наностолбчатых структур объясняется быстрым распылением Si на их углах с образованием фасетки. Вследствие этого из-за угловой зависимости скорости распыления Si угол падения ионов на наклонную поверхность еще более увеличивался, достигая угла, при котором скорость распыления максимальна. По литературным данным с увеличением угла падения ионов до ~20°–40° скорость распыления Si сначала незначительно возрастала, а затем быстро увеличивалась, достигая максимума при угле падения около 60°–70° [24–26]. Отношение скорости распыления Si при нормальном падении и при угле максимального распыления было разным (рис. 3, кривые 1, 3, 4) [24–26]. По экспериментальным данным при распылении поликремния оно равнялось ~3 [25], а по расчетным данным методом молекулярной динамики и SRIM это отношение было около 6.5 или 14 (рис. 4, кривые 3 и 4) [24, 26]. Можно полагать, что в нашем случае максимум распыления также наблюдался при угле 65°, так как угол на вершине треугольного профиля равнялся приблизительно 30° (рис. 1б, № 1).

Для подтверждения развития угла фасетки было проведено численное моделирование распыления двух вертикальных прямоугольных столбчатых структур при разной угловой функции распыления, в которых угол максимального распыления изменяли от 15° до 70°. При этом угол фасетирования действительно приблизительно равнялся углу максимальной скорости распыления (рис. 4). На рис. 4г угол фасетирования равнялся 56°–57°, что соответствовало углу максимальной скорости равному ~60°. Моделирование показало, что вид угловой функции распыления определял профиль распыления столбчатых структур. На профилях (а–в) при максимуме распыления в 15°–45° наблюдался эффект углубления у крайних боковых стенок и сужение центральной канавки. Эти эффекты можно объяснить влиянием отраженных от боковых стенок ионов, падающих под скользящими углами, и прилипанием распыленных атомов Si внутри канавки. При углах падения 60°–70° в соответствии с экспериментальными данными такого эффекта нет. Наоборот, наблюдается некоторое уширение

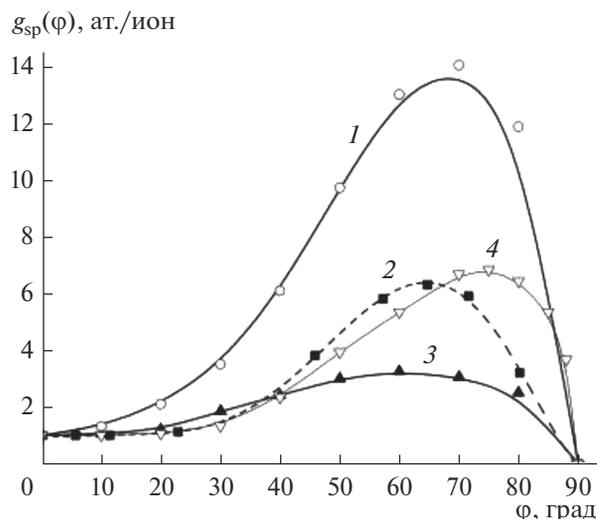


Рис. 3. Функции распыления от угла падения иона $g_{sp}(\phi)$ для системы Ag–Si при низкой энергии ионов: 1 – данные моделирования [24], 2 – зависимость, используемая в работе, 3 – экспериментальные данные [25], 4 – данные моделирования SRIM [26].

крайних гребенок профиля, что связано с переосаждением атомов Si.

Определение коэффициента β проводили на основании наилучшего согласия результатов моделирования с экспериментальными данными. Моделирование эволюции профиля гребенчатых наноструктур № 1 (ширина гребенки 50 нм, расстояние между ними 150 нм, высота 372 нм) проводили при изменении параметра β от 0 до 1.0 (рис. 5). ФУР брали согласно работе [15] с максимумом в 55°. Один шаг линии профиля моделирования соответствовал 40 с времени распыления. Профили распыления структуры при разных β в первые 40 с стали одинаково заостренными. Моделирование проводили с помощью угловой функцией распределения, представленной на рис. 3, кривая 2. Максимум скорости распыления был при угле падения ионов равном ~65°. Скорость распыления при этом, приблизительно, в шесть раз выше скорости распыления на ровной поверхности. Она близка к зависимости, определенной из данных моделирования SRIM (кривая 4, рис. 3). Скорость распыления гребенчатых структур Si была почти в пять раз выше, чем скорость распыления Si на плоской поверхности. Уширение гребенок стало наблюдаться только при $\beta = 0.6$ и 1.0. В последующие 40 с травления профиль стал треугольным, причем при больших β угол наклона стенок уменьшился из-за прилипания частиц в нижней части боковых стенок структур. Их высота и ширина при основании треугольных структур увеличивались также как в численных экспериментах на рис. 4. После 120 с распыления наблюдалось почти полное сглажи-

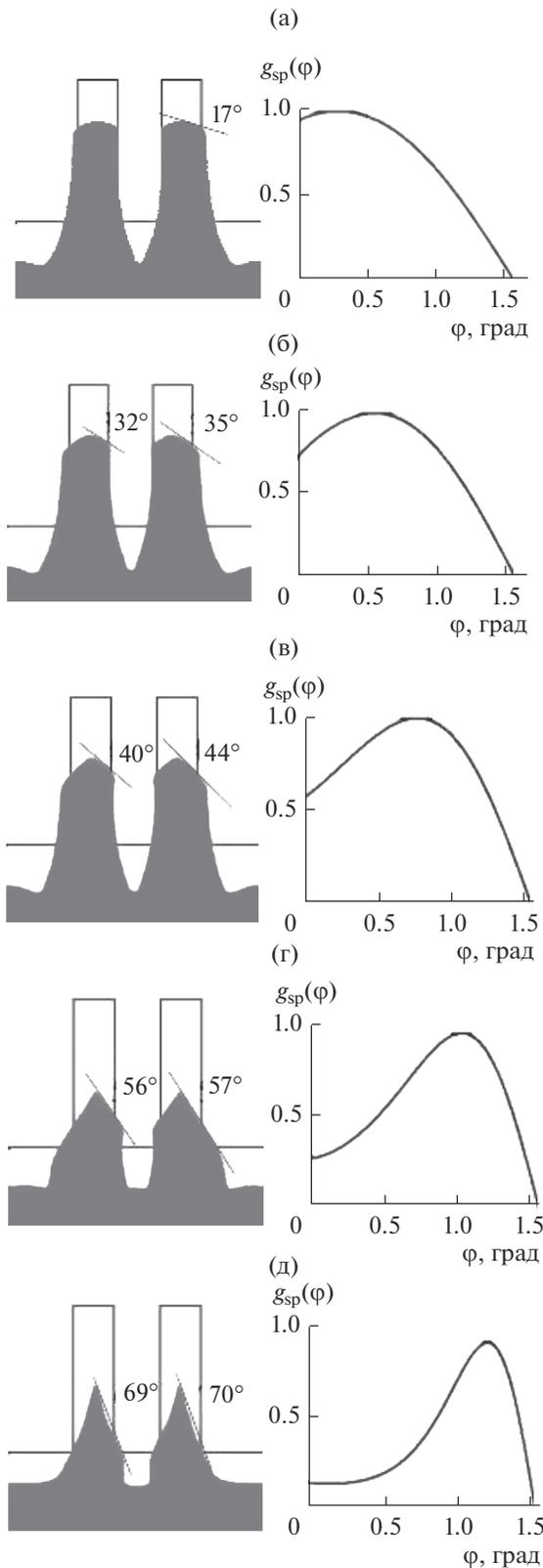


Рис. 4. Моделирование распыления двух вертикальных структур с разными функциями распыления от угла падения ионов ($g_{sp}(\varphi)$) с максимумом распыления: 16° (а), 32° (б), 45° (в), 59° (г), 70° (д). $E_i = 170$ эВ. Время – 40 с. ФУР – $\cos^{0.1}(x)$, коэффициент прилипания Si–Si = 1.

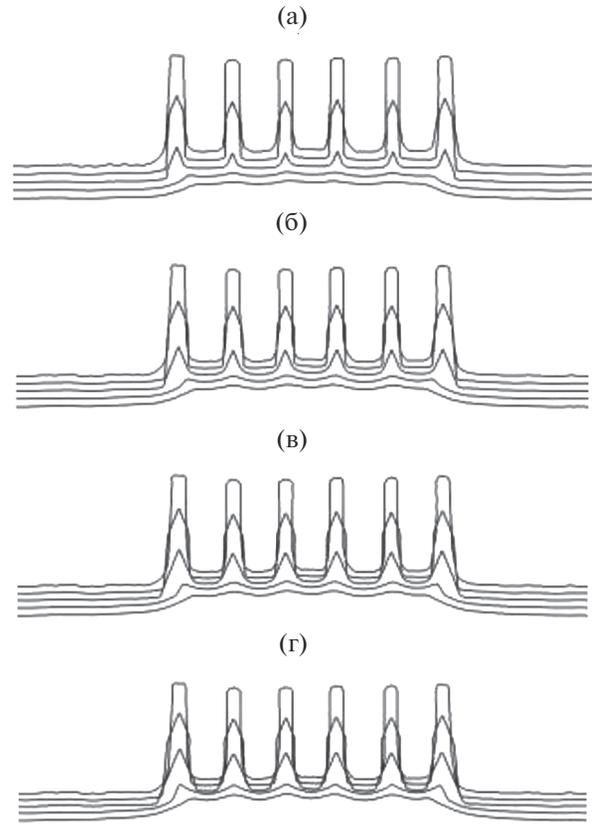


Рис. 5. Результаты моделирования распыления гребенчатой nanoструктуры №1 в плазме Ag при ФУР с максимумом в 55° [15], $g_{sp}(\varphi) = 65^\circ$ (рис. 3, 2) и коэффициенте прилипания Si–Si: 0 (а), 0.3 (б), 0.6 (в), 1.0 (г). $E_i = 100$ эВ. Линии профиля имеют временной интервал в 40 с.

вание гребенчатых nanoструктур при $\beta = 0$, в то время как при $\beta = 1$ на поверхности оставались треугольные столбики. Таким образом, переосаждение атомов Si приводило к общему уменьшению скорости распыления. Эффект переосаждения наиболее сильно проявился на крайних структурах гребенок, высота и ширина которых была больше, чем в центре гребенчатых nanoструктур. Очевидно, что это объясняется тем, что на них падают атомы Si распыленные с открытой поверхности. Из данных моделирования следовало, что профиль моделирования при $\beta = 1$ был наиболее близким к экспериментальному. Поэтому в дальнейшем моделирование проводили при $\beta = 1$. Моделирование при $\beta = 0.9$ не показало существенной разницы.

Для оценки влияния ФУР распыленных атомов на результирующий профиль было проведено множество численных экспериментов, где максимум вылета частиц варьировался в диапазоне от 0° до 60° относительно нормали к поверхно-

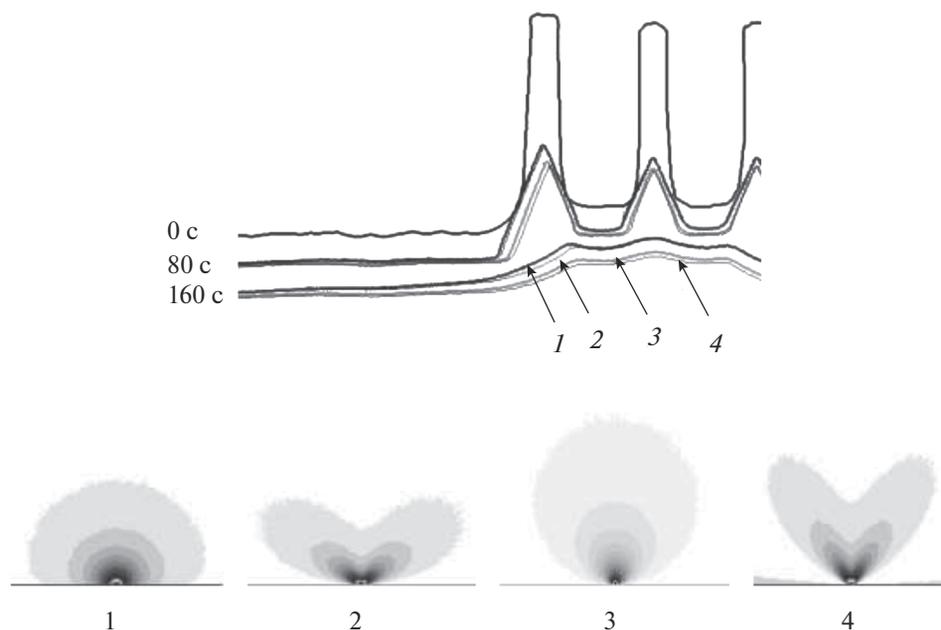


Рис. 6. Результаты моделирования распыления половины гребенчатой наноструктуры № 1 в плазме Ag в зависимости от вида ФУР распыленных частиц: 1 – $\cos^{0.1}(x)$, 2 – угол вылета $55^\circ - 4.6 \cos^{1.2}(x) - 4.15 \cos^2(x)$ [15], 3 – диффузное – $\cos(x)$, 4 – угол вылета $30^\circ - 4.6 \cos^{3.7}(x) + 4.04 \cos^6(x)$. Вероятность прилипания распыленных атомов – 1, $g_{sp}(\varphi) - 65^\circ$ (рис. 3, 2). Временной интервал линий профиля равнялся 80 с. $E_i = 100$ эВ.

сти. Численные эксперименты распыления половины гребенчатых наноструктур № 1 с увеличенной открытой площадкой слева (до 6 мкм) при $\beta = 1$ показали, что варьирование степени n в функции углового вылета распыленных частиц (3) в пределах 0.1–1.5 слабо влияло на результирующий профиль. В случае же широкой ФУР (варианты 1 и 2) ширина треугольных структур при основании была больше, чем в случае более анизотропной функции распыленных атомов Si (варианты 3 и 4). Кроме того, осаждение материала на дне и на крайних боковых структурах гребенчатых наноструктур стало больше. Видно, что с увеличением открытой поверхности слева от гребенки (относительно экспериментов на рис. 5) утолщение крайних структур также увеличилось. Причем при широких ФУР (варианты 1 и 2) толщина переосажденного материала стала значительно больше, ввиду большего потока распыленных атомов Si с открытой поверхности слева. Моделирование распыления гребенчатых наноструктур при $0.8 < \beta < 1$ показало, что в зависимости от вида ФУР профиль распыления изменялся незначительно. Таким образом, сравнение экспериментального и численного профилей распыления гребенчатых наноструктур № 1 показало, что наиболее близким по форме к эксперименту являлись профили, полученные при $\beta = 0.9-1$ и широкой ФУР (варианты 1 и 2), представленные на рис. 6. Моделирование при ФУР еще более близ-

кой к равновероятной ($n = 0.01$) показало, что это не отразилось существенным образом на профиле распыления. Поэтому можно полагать, что при низкоэнергетической ионной бомбардировке угловое распределение распыленных атомов Si является широким.

На следующем этапе проводили моделирование распыления гребенчатых наноструктур № 1–№ 3 при ранее установленных параметрах модели (угловая функция распределения с максимумом 65° , $\beta = 1$, ФУР вида (3) при $n = 0.1$). Профили фиксировали на временной отметке 80 с и накладывали на экспериментальные профили. Моделирование показало, что полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 7).

Моделирование распыления гребенчатых наноструктур при симметричной двугорбой функции распределения ионов (низкоэнергетический пик при 30 эВ, а высокоэнергетический при 170 эВ) показало, что профили распыления были аналогичными тому, что наблюдалось при моноэнергетическом распылении. Это объясняется тем, что в данной модели угловая зависимость коэффициента распыления не зависела от энергии ионов. Хотя при двугорбом распределении часть ионов низкоэнергетического пика при 30 эВ оказывалась ниже порога распыления Si и не принимала участия в распылении, это не отразилось на форме профиля. При этом скорость распыления

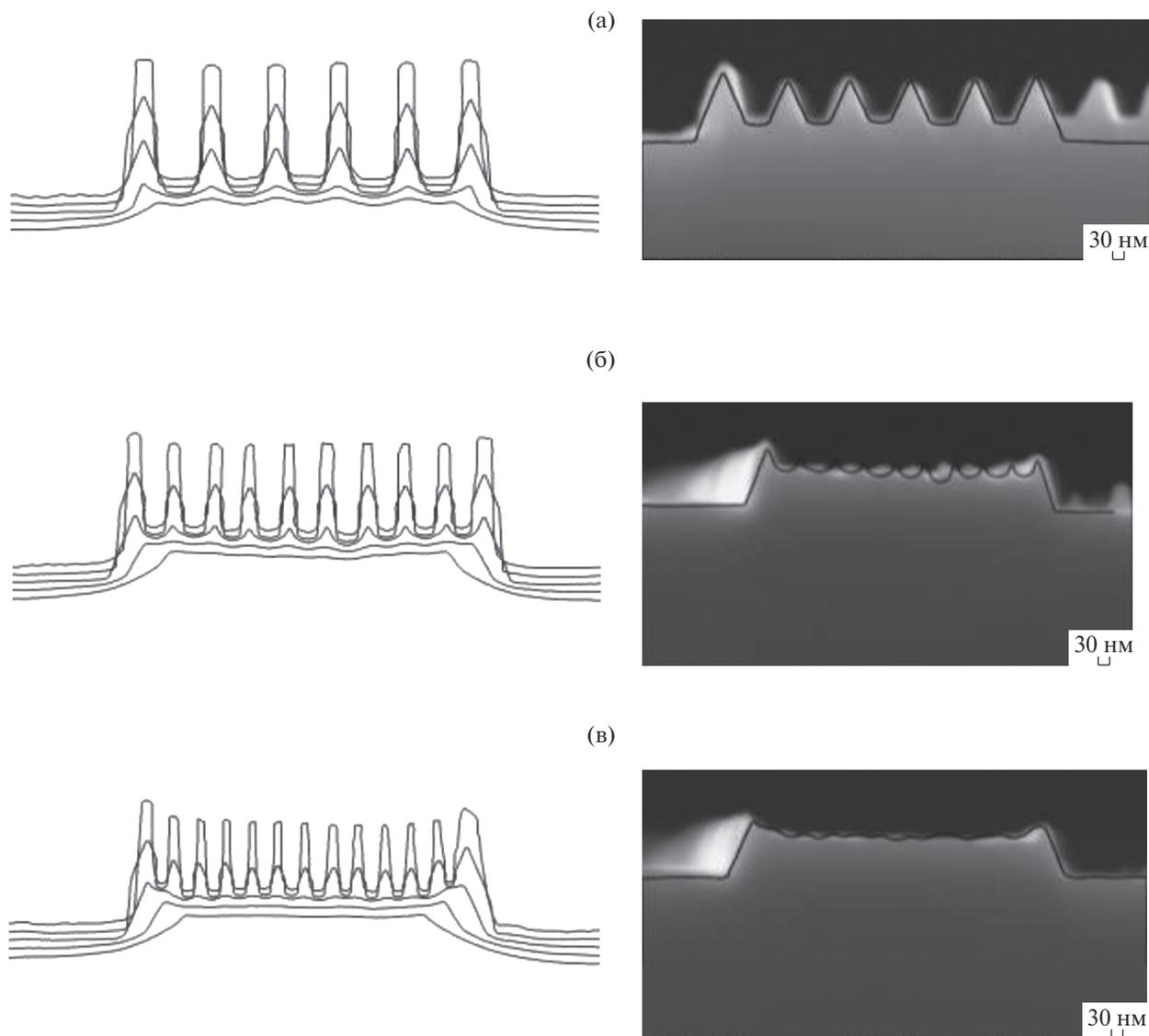


Рис. 7. Результаты моделирования распыления гребенчатых наноструктур № 1–3 Si в плазме Ar. В левой колонке моделирование с временным интервалом линий профиля в 40 с. В правой колонке промежуточный вид профиля для сравнения с экспериментом на временной отсечке 80 с.

при симметричном двугорбом распределении была несколько ниже, чем при моноэнергетической ФРИЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе моделирования экспериментально полученных профилей распыления высокоаспектных гребенчатых структур при низкоэнергетической ионной бомбардировке ($E_i \sim 100$ эВ) плазме Ar ВЧИ разряда низкого давления были определены коэффициент прилипания атомов Si–Si, а также функция углового распределения распыленных атомов кремния. Было показано, что профиль распыления определяется функцией зависимости коэффициента распыле-

ния от угла падения ионов. Максимальная скорость распыления Si наблюдалась при угле падения ионов $\sim 65^\circ$. Она приблизительно ~ 6 раз превышала скорость распыления на ровной поверхности. В результате численного моделирования был определен коэффициент прилипания переосажденных атомов, равный ~ 0.9 – 1.0 . Сравнение профилей моделирование распыления трех гребенчатых структур с экспериментально полученными профилями показало, что лучшее их согласие наблюдается при широкой функции углового распределения распыленных частиц, описываемых функцией вида $\cos^{0.1}(x)$ или лепестковой функцией с максимумом при $\sim 55^\circ$ при коэффициенте прилипания равном ~ 1 . В соответствии с экспериментом моделирование показало, что с

учетом процесса распыления и пересадки атомов Si прямоугольный профиль гребенчатых структур становился треугольным. При дальнейшем распылении происходило его сглаживание. Можно полагать, что с использованием данных параметров можно будет удовлетворительно описывать распыление наноструктур при низких энергиях ионов ($E_i < 500$ эВ).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме № 0066-2019-0002 с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Диагностика микро- и наноструктур".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frost F., Fechner R., Ziberi B., Vollner J., Flamm D., Schindler A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 224026.
2. Guo W., Sawin H. H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 194014.
3. Persson A., Ericson F., Thornell G., Nguyen H. // J. Microchem. Microeng. 2011. V. 21. P. 045014.
4. Liu X.-Y., Daw M.S., Kress J.D., Hanson D.E., Arunachalam V., Coronell D.G., Liud C.-L., Voter A.F. // Thin Solid Films. 2002. V. 422. P. 141.
5. Lu J., Kushner M. J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. P. 2652.
6. Ghoniem N.M., Sehirlioglu A., Neff A.L., Allain J.-P., Williams B., Sharghi-Moshtaghin R. // Appl. Surf. Science. 2015. V. 331. P. 299.
7. Li G.Z., Matlock T.S., Goebel D.M., Dodson C.A., Matthes C.S.R., Ghoniem N.M., Wirz R.E. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 065002.
8. Littmark U., Hofer W.O. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 2577.
9. Zier M., Hauffe W. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 202. P. 182.
10. Makeev M.A., Barabási A.-L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 335.
11. Распыление под действием бомбардировки частицами. Выпуск III / Под ред. Бериша Р., Виттмака К. М.: Мир, 1998. 488 с.
12. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей / Сост. Машкова Е.С. М.: Мир, 1989. С. 349.
13. Hobler G., Kovac D. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2011. V. 269. № 8–9. P. 1609.
14. Huerta C.E., Matlock T.S., Wirz R.E. // J. Appl. Physics. 2016. V. 119. P. 113303.
15. Shumilov A.S., Amirov I.I. // Technical Physics. 2015. V. 60. P. 1056.
16. Kim H.-B., Hobler G., Steiger A., Lugstein A., Bertagnolli E. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 245303.
17. Боргардт Н.И., Волков П.Л., Румянцев А.В., Чаплыгин Ю.А. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 12. С. 97.
18. Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 8. С. 82.
19. Sobolewski M.A., Olthoff J.K., Wang Y.J. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 3966.
20. Woodworth J.R., Abraham I.C., Riley M.E., Miller P.A., Hamilton T.W. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 873.
21. Мартыненко Ю.В., Рогов А.В., Шульга В.И. // Журн. технической физики. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 13.
22. Lu J., Gyu Lee C. // Vacuum 2012. V. 86. P. 1134.
23. Matsunami N., Yamamura Y., Hikawa Y., Itoh N., Kazumata Y., Miyagawa S., Morita K., Shimizu R., Tawara H. // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1984. V. 31. P. 1.
24. Palov A.P., Balint-Kurti G.G., Voronina E.N., Rakhimova T.V. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. P. 041303-1.
25. Yin Y., Sawin H.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2008. V. 26. P. 151.
26. Guo W., Sawin H.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. P. 1326.

Profile Evolution of Silicon Nanostructures in Argon Plasma Sputtering

A. S. Shumilov¹*, I. I. Amirov¹

¹Valiev Institute of Physics and Technology Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl', 150007 Russia

*e-mail: AndShumilov@gmail.com

The results of an experimental study and modeling of the evolution of the Si profile of comb-like nanostructures during low energy ($E_i \sim 100$ eV) sputtering in an Ar plasma of RF discharge are presented. The simulation was performed depending on the Si–Si sticking coefficients, taking into account the angular dependence of the output of sputtered Si atoms. The results of numerical simulation were in good agreement with the experiment with the sticking coefficient of Si atoms equal to 0.9–1 and the angular yield function of sputtered Si atoms close to the $\cos^{0.1}(x)$ distribution. From the simulation data of test structures, the dependence of the Si atomic yield coefficient on the angle of incidence of Ar^+ ions was determined. The maximum of this function was at an angle of $\sim 65^\circ$ relative to the surface normal. The dependence of the sputtering coefficient of Si by Ar^+ ions on the energy of ions on a flat surface in the range of 50–200 eV was experimentally determined.

Keywords: numerical simulation, ion–plasma sputtering, Ar ion, Si nanostructures, profile evolution, sputtering yield, sputtering function of the angle of incidence, redeposition, sticking coefficient of Si atoms.

УДК 621.785:669.1.08.29

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ZnO–Ag

© 2020 г. Д. А. Романов^а, *, С. В. Московский^а, В. Е. Громов^а,
К. В. Соснин^а, А. Д. Филяков^а

^аСибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, 654006 Россия

*e-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2020 г.

В работе впервые получены электроэрозионно-стойкие покрытия системы ZnO–Ag методом электровзрывного напыления. Структура покрытий изучена методом атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии. Сформированное покрытие является однородным по структуре композиционным материалом, состоящим из серебряной матрицы и расположенных в ней включений ZnO. На границе покрытие/подложка обнаружены поверхностные периодические структуры с длиной волны в среднем 3 нм. Проведены испытания напыленных покрытий на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии. Предложен механизм образования иерархических уровней структуры электровзрывных покрытий. Механизм основан на теоретических представлениях образования и эволюции фрактальных агрегатов при диффузионно-лимитируемой и кластер-кластерной агрегациях. На основе электрических свойств серебра и оксида цинка обоснована зависимость электрического контактного сопротивления от числа циклов включений/отключений в процессе испытаний на электроэрозионную стойкость.

Ключевые слова: композиционное покрытие, серебро, оксид цинка, структура, электроэрозионная стойкость, свойства, электрический контакт.

DOI: 10.31857/S1028096020090162

ВВЕДЕНИЕ

Безопасность работы энергосистем, снижение потерь электроэнергии и экономия материальных ресурсов во многом определяется надежностью электрических контактов. Надежность электрических контактов обуславливает эффективность эксплуатации энергетического и промышленного оборудования и в целом мировой энергосистемы. Из-за некачественных контактов происходит их нагрев, возрастают потери электроэнергии и возникают аварийные ситуации. По данным национальной ассоциации спасательных и экологических организаций 50% возгораний на промышленных предприятиях и в жилом фонде происходит из-за неисправности электроустановок, при этом 50% пожаров электрооборудования обусловлено отказами электрических контактов.

Реализовать в одном материале многообразный и противоречивый комплекс свойств, которыми должен обладать электроконтактный материал позволяет использование методов порошковой металлургии [1]. В настоящее время,

разработано большое количество электроконтактных материалов для их применения в разнообразных условиях эксплуатации. В их состав входит, как правило, матрица, обладающая высокой электропроводностью, и тугоплавкий компонент (наполнитель) с высокой износ- и электроэрозионной стойкостью [2]. Наиболее перспективными для изготовления контактов являются композиционные материалы на основе серебряной, медной, медно-никелевой, алюминиевой матрицы и тугоплавкого наполнителя. К ним относятся следующие системы: W–Cu, Mo–Cu, W–C–Cu, Mo–C–Cu, Ti–B–Cu, TiB₂–Cu, TiB₂–Al, W–Ni–Cu, Mo–Ni–Cu, Cr–C–Cu, Cr–Cu, CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag, ZnO–Ag, W–Ag, Mo–Ag, W–C–Ag и Mo–C–Ag и др. [3–8].

Поскольку процесс разрушения материала начинается с его поверхности, для ряда практических применений, например, упрочнения контактных поверхностей средне- и тяжело нагруженных выключателей и коммутационных аппаратов, перспективно формирование защитных покрытий, так как в этом случае важна электро-

эрозионная стойкость только поверхности контакта, а не всего объема. Экономически и технически целесообразно развивать подход к созданию материалов, при котором механическая прочность детали обеспечивается применением экономических подложек, а специальные свойства поверхности – сплошным или локальным формированием на ней композиционных покрытий, свойства которых соответствуют эксплуатационным требованиям. Экономия при таком подходе может достигать 90%. Экспертные оценки подтверждают эту тенденцию. Одним из приоритетных направлений физики конденсированного состояния является разработка методов повышения эксплуатационных характеристик различных материалов. С учетом этого упрочнение поверхности дугостойких электрических контактов, является актуальной задачей развития новых современных технологий.

Цель работы – исследование структуры, морфологии фаз электровзрывного покрытия системы ZnO–Ag методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также проведение испытаний на электроэрозионную стойкость.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований являлись медные контакты контактора КПВ-604, на контактных поверхностях которых электровзрывным методом [9] было сформировано покрытие системы ZnO–Ag. В качестве взрывающего токопроводящего материала была использована фольга серебра массой 250 мг, на поверхность которой в область взрыва помещалась навеска порошка ZnO массой 120 мг. Время воздействия плазмы на поверхность образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5.5 ГВт/м², давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~12.5 МПа, остаточное давление газа в рабочей камере ~100 Па; температура плазмы на срезе сопла ~10⁴ К, толщина зоны термического влияния ≈50 мкм. Структуру и морфологию покрытия и прилегающего слоя подложки анализировали методами РЭМ (прибор Carl Zeiss EVO50 с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа РСМА) и АСМ (прибор Solver NEXT). Испытания на электроэрозионную стойкость покрытий в условиях дуговой эрозии проводили на контактах электромагнитных пускателей марки CJ20 при переменном токе и индуктивной нагрузке в соответствии с требованиями режима испытаний АС-3 на коммутационную износостойкость при работе в трехфазной цепи со значением низкого напряжения 400/230 В, частотой 50 Гц током 320 А, cos φ = 0.35. Число коммутационных циклов составляло 6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами РЭМ и РСМА проведены исследования структуры и элементного состава поперечного шлифа системы “покрытие/подложка”, сформированной электровзрывным методом. Характерное изображение структуры поперечного сечения покрытия состава ZnO–Ag приведено на рис. 1. Анализ полученных результатов показывает, что сформированное покрытие является однородным по структуре композиционным материалом (рис. 1а, 1б). По морфологии структуры и контрасту травления формирующееся покрытие состоит из светлой серебряной матрицы и темных включений ZnO с размерами, изменяющимися в пределах от 0.3 до 0.5 мкм (рис. 1б). Элементный состав покрытия анализировали методом РСМА. Результаты исследований представлены на рис. 1в–1д. Анализируя результаты, представленные на рис. 1, можно отметить, что концентрации меди (рис. 1в), кислорода (рис. 1г) и серебра (рис. 1д) в покрытии незначительно изменяются по его толщине. Этот факт также свидетельствует о структурной однородности полученного покрытия.

Атомно-силовую микроскопию проводили в слое покрытия, расположенном на расстоянии 10 мкм (рис. 2) от поверхности покрытия, а также на границе раздела между покрытием и медной подложкой (рис. 3). Поскольку электровзрывное покрытие образовано серебряной матрицей и расположенными в ней частицами порошка ZnO, то мелкие частицы порошка ZnO могут выкрашиваться из матрицы при приготовлении шлифа. В этом случае на месте выпавших частиц образуются поры (темные области на рис. 2а, 2б) глубиной от 30 до 100 нм и шириной от 2 до 5 нм (рис. 2в). Частицы ZnO диспергируются до размеров 2–5 нм в процессе электрического взрыва при формировании импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников.

Также выявляются отдельные крупные частицы различной формы с размерами от 10 до 15 нм. Эти частицы ZnO не выкрашиваются из серебряной матрицы при приготовлении шлифа, резко выделяются цветом (они более светлые по сравнению с матрицей). Данные частицы хаотически расположены в серебряной матрице. Как видно из рис. 2а, 2б, крупные частицы имеют сложное строение. Характерными структурными единицами, из которых они состоят, являются сферы (глобулы) диаметром от 2 до 5 нм (это мелкие сферические частицы, описанные выше). Соотношение серебряной матрицы, крупных и мелких частиц порошка ZnO составляет 0.6 : 0.15 : 0.25. Если учесть, что крупные частицы ZnO состоят из более мелких глобулярных частиц ZnO, то соотношение серебряной матрицы и включений по-

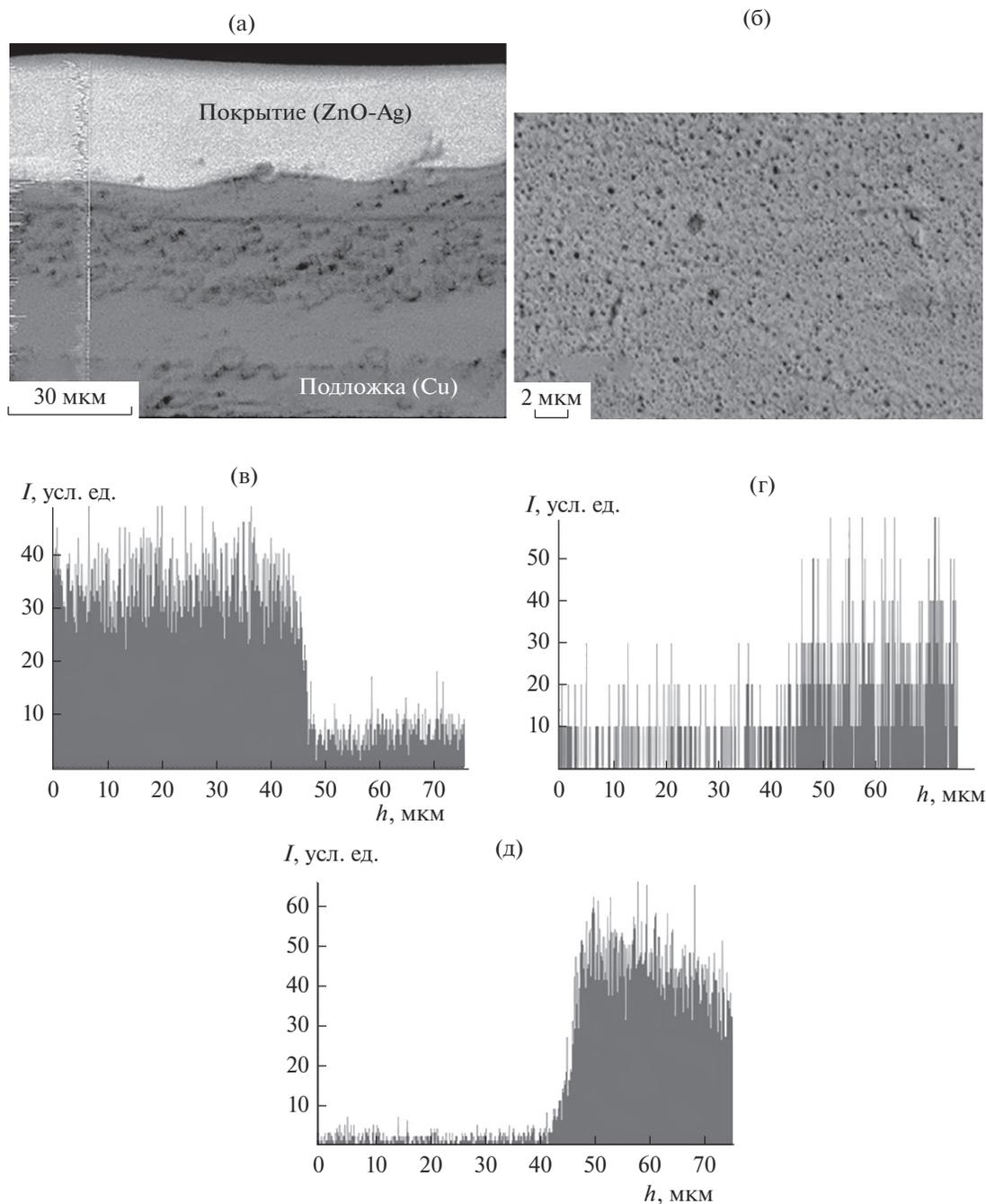


Рис. 1. Структура электровзрывного покрытия системы ZnO–Ag (а), (б) и профили концентрации атомов меди (в), кислорода (г) и серебра (д) вдоль линии, указанной на (а). Концентрация меди определена по характеристическому рентгеновскому излучению $K_{\alpha 1}$; концентрация кислорода – по $K_{\alpha 1}$; концентрация серебра – по $L_{\alpha 1}$.

рошка ZnO составит 0.6 : 0.4. Это соотношение пропорционально содержанию порошка ZnO и серебряной фольги, используемых для электровзрывного напыления. Средняя шероховатость профиля поверхности покрытия системы ZnO–Ag составляет 100 нм.

Таким образом, удалось выявить важный структурный элемент – глобулу ZnO, частицу

сферической формы диаметром от 2 до 5 нм. Имеет место многоуровневая иерархическая структура покрытия системы ZnO–Ag, в основе которой лежат однотипные сферические частицы ZnO диаметром от 2 до 5 нм. Единая структурная единица, из которой состоят включения ZnO, расположенные в серебряной матрице – очень важный аргумент в пользу фрактального меха-

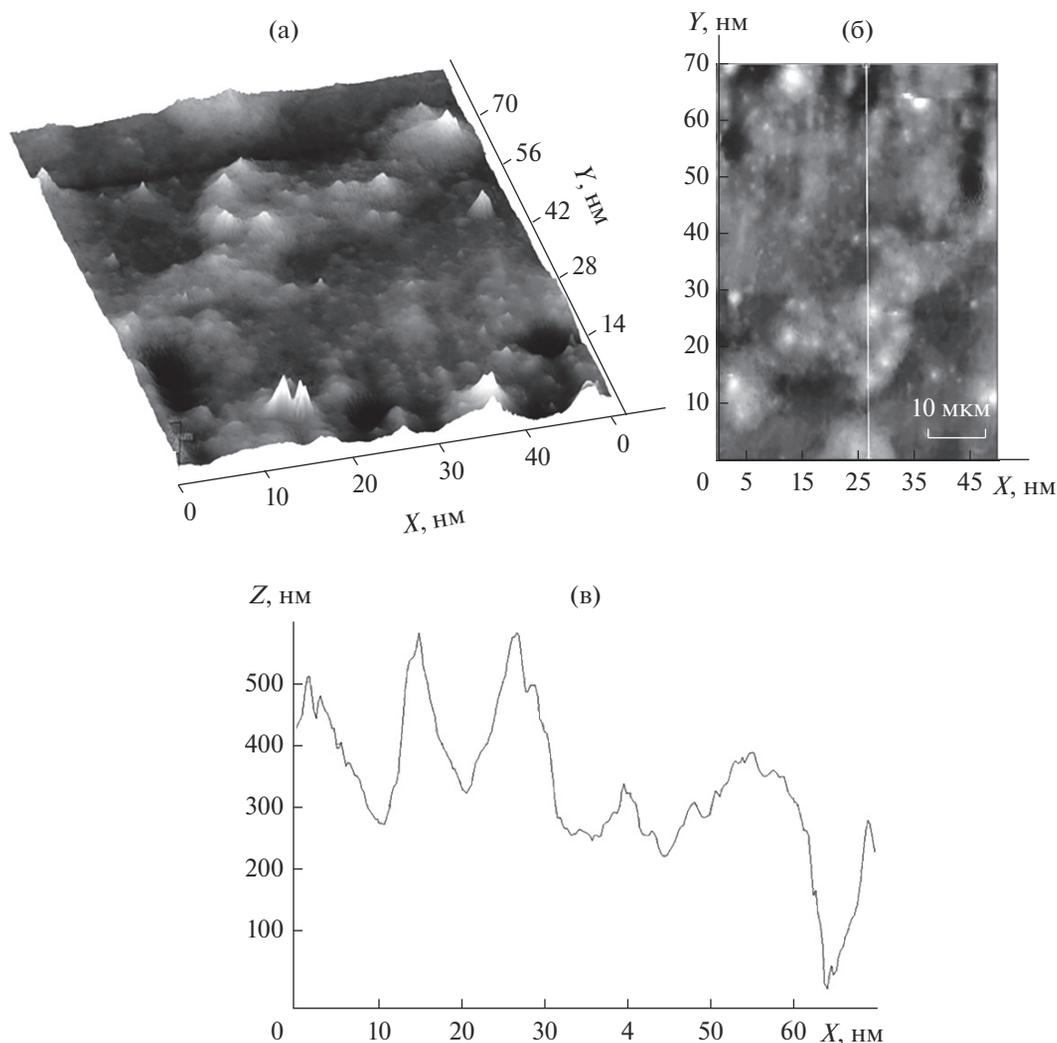


Рис. 2. Структура покрытия системы ZnO–Ag, полученная методом атомно-силовой микроскопии: а – распределение неровностей рельефа по высоте в 3D-формате, б – положение секущей (вид сверху), в – распределение неровности вдоль базовой длины.

низма формирования электровзрывного покрытия. Такие частицы составляют первый иерархический уровень структуры электровзрывного покрытия системы ZnO–Ag. Второй иерархический уровень составляют глобулы: крупные частицы различной формы с размерами от 10 до 15 нм, которые в свою очередь, формируют частицы микронных размеров неправильной формы, выявленные методом растровой электронной микроскопии.

На границе раздела между покрытием и медной подложкой (рис. 3а, 3б) различимы темные впадины размером от 10 до 15 нм. Из них выкрошились крупные частицы ZnO, о которых речь шла выше. Кроме того, на границе раздела покрытие/подложка в серебряной матрице возникают поверхностные периодические структуры (ППС). Секущая, проведенная перпендикулярно

данным структурным образованиям (рис 3б, 3в) дает основание утверждать, что длина волны в них составляет в среднем 3 нм. Структуры являются остаточным нанорельефом поверхности. После окончания воздействия импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников на подложку и остывания поверхности наведенный рельеф закрепляется в виде ППС. Конкретными процессами их образования могут быть испарение, оплавление поверхности и вытеснение расплава избыточным давлением паров, термокапиллярные явления и термохимические реакции, термические деформации, возникновение и развитие различных неустойчивостей, таких как Релея–Тейлора [10], Кельвина–Гельмгольца [11], Марангони [12] и др. В целом, явление носит универсальный характер и представляет собой пример самоорганизации в системе, где

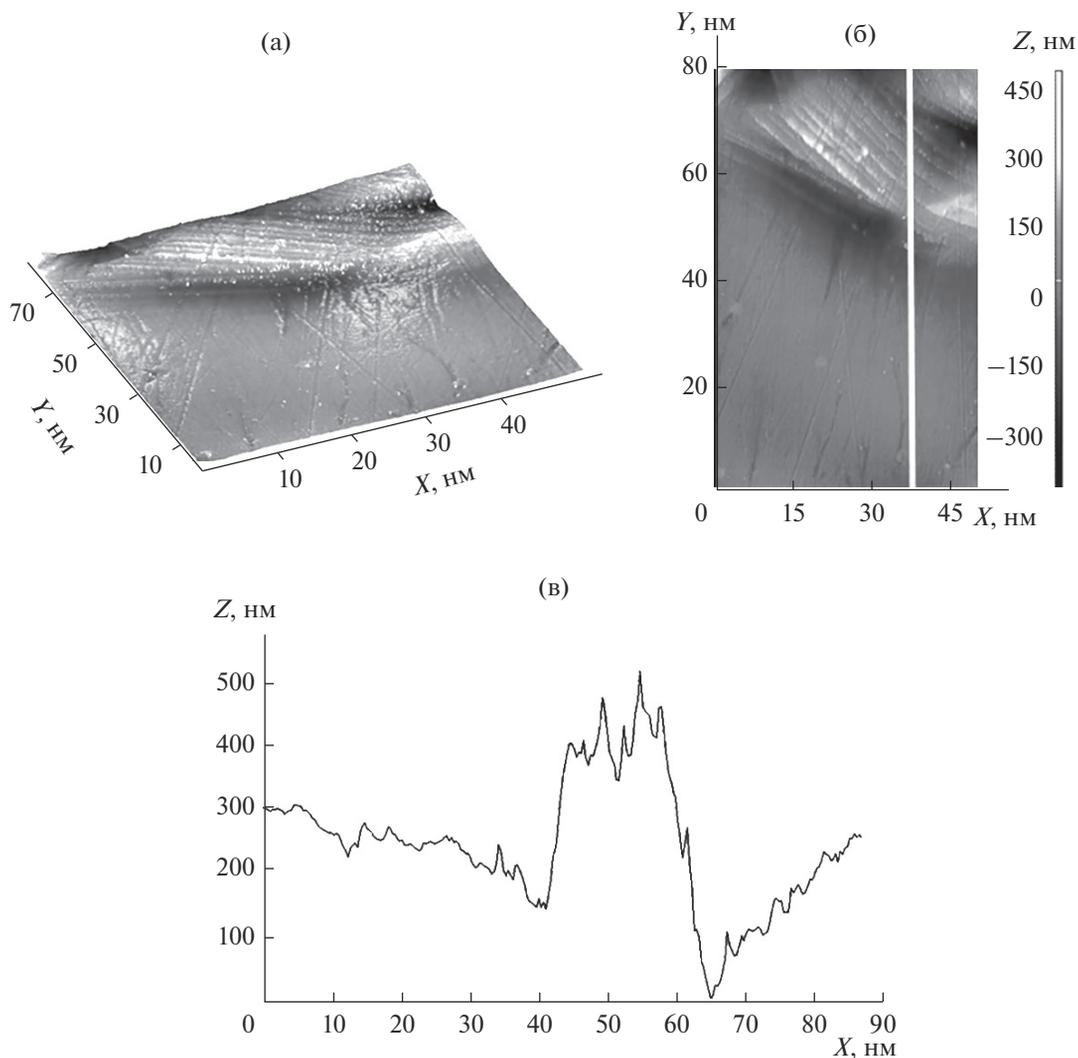


Рис. 3. Структура на границе покрытия ZnO–Ag с медной подложкой, полученная методом атомно-силовой микроскопии: а – распределение неровностей рельефа по высоте в 3D-формате, б – положение секущей (вид сверху), в – распределение неровности вдоль базовой длины.

изначально отсутствуют выделенные направления и структуры [13]. Энергетические режимы получения ППС соответствуют нагреву материала до температуры, примерно равной температуре плавления (нижний предел), но не выше температуры развитого испарения [13]. Именно такой режим был использован при электровзрывном напылении в настоящей работе.

Профилометрия поверхности, представленной на рис. 3а, показала, что параметр шероховатости электровзрывного покрытия системы ZnO–частицы Ag составляет 73 нм. Максимальный выступ профиля в этом случае достигает значения 536.85 нм, а впадина – 497.5 нм. Сравнительные параметры шероховатости на границе электровзрывного покрытия с подложкой (рис. 3) со значением параметра шероховатости в слое покрытия, расположенном на расстоянии 10 мкм (рис. 2),

можно отметить, что они отличаются на 28%. На рис. 3а 35% фотографии занимает подложка, а 65% – покрытие. Это дает основание заключить, что шероховатость подложки ниже шероховатости покрытия. Это является закономерным, поскольку из-за выпавших из серебряной матрицы включений ZnO параметр шероховатости покрытия увеличивается.

Механизм сборки такого сложного многоуровневого ZnO в серебряной матрице можно представить следующим образом. Единый размер r_1 сферических частиц ZnO первого уровня иерархии может быть объяснен в рамках модели диффузионно-лимитированной агрегации по механизму диффузионно-лимитируемой агрегации “частица–кластер” [14]. В кластер, который превратится затем в сферу диаметром от 2 до 5 нм, собираются плазменные компоненты многофазной

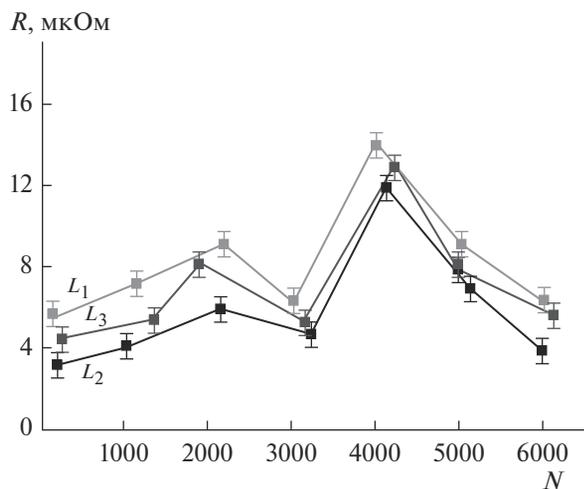


Рис. 4. Характерная зависимость контактного сопротивления R от числа циклов включения/отключения N при испытаниях электровзрывных покрытий системы ZnO–Ag на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии.

струи продуктов электрического взрыва проводников, распределенные в некотором эффективном объеме на некотором эффективном пространстве интерфейса подложки того же размера [14]. Следует отметить, что размер эффективного объема, в котором происходит образование заготовок сферических частиц первого уровня иерархии, будет зависеть от состава взрывааемых проводников и температуры. Образование кластеров ZnO происходит только на начальной стадии воздействия импульсной плазменной струи на подложку. На следующей стадии роста механизм агрегации “частица–кластер” перестает действовать, но размеры кластеров увеличиваются. Рост начинается одновременно и заканчивается синхронно по исчерпанию нахождения ZnO в плазменном состоянии, кластеры превращаются в частицы практически одинаковых размеров (при обсуждаемых условиях это сферы диаметром от 2 до 5 нм). Размеры частиц недостаточно велики, чтобы гравитационные силы могли доминировать. Иными словами, имеет место метастабильное состояние, в котором сферы диаметром от 2 до 5 нм поддерживаются во взвешенном состоянии в основном за счет броуновского движения и сил межмолекулярного взаимодействия с другими компонентами расплавленного металла. Под действием броуновских сил сферы продолжают хаотическое движение, которое стимулирует их агломерацию. Самосборка частиц первого иерархического уровня приводит к образованию второго иерархического уровня глобул размером r_2 от 10 до 15 нм. Образование этого иерархического уровня происходит в основном по кластер–кластерному механизму. Далее такие глобулярные частицы

могут укрупняться за счет слипания в частицы микрометрового диапазона.

Проанализируем зависимость контактного сопротивления R от числа циклов включения/отключения N при испытаниях покрытий системы ZnO–Ag на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии (рис. 4). Первоначальные значения сопротивления для фаз L_1 , L_2 , L_3 , равны 5.6, 3.2, 4.5 мкОм при числе циклов включения/отключения 134, 152, 213 соответственно. В дальнейшем функция сопротивления увеличивается. Для фазы L_1 сопротивление возрастает от 5.6 до 9.2 мкОм при количестве циклов включения/отключения от 134 до 2178. Для фазы L_2 сопротивление возрастает от 3.2 до 6 мкОм при количестве циклов включения/отключения от 152 до 2134. Для фазы L_3 сопротивление возрастает от 4.5 до 8.2 мкОм при количестве циклов включения/отключения от 213 до 1883. После наблюдается падение сопротивления. Для фазы L_1 сопротивление снижается до 6.3 мкОм при количестве циклов 3002 раз. Для фазы L_2 сопротивление снижается до 5.4 мкОм при количестве циклов 3145 раз. Для фазы L_3 сопротивление снижается до 4.7 мкОм при количестве циклов 3211 раз. Затем показатель сопротивления снова растет и достигает максимального значения. Для фазы L_1 сопротивление возрастает до 14.1 мкОм при количестве циклов 3990 раз. Для фазы L_2 сопротивление возрастает до 12 мкОм при количестве циклов 4123 раз. Для фазы L_3 сопротивление возрастает до 13 мкОм при количестве циклов 4207 раз. Это свидетельствует о том, что на настоящем этапе эксперимента начинается интенсивное испарение легкоплавкой серебряной матрицы под воздействием электрической дуги. Поверхность контакта обогащается частицами порошка ZnO, обладающего меньшей электропроводностью (10^{-8} См/м) по сравнению с серебром (62.5 МСм/м) [15]. По этой причине увеличивается контактное сопротивление на этом участке графика. В конце испытаний сопротивление снова уменьшается. Для фазы L_1 сопротивление снижается до 6.3 мкОм при количестве циклов 5997 раз. Для фазы L_2 сопротивление снижается до 4 мкОм при количестве циклов 5983 раз. Для фазы L_3 сопротивление снижается до 5.7 мкОм при количестве циклов 6123 раз. В конце испытаний значения сопротивления для фаз L_1 , L_2 , L_3 , равны 6.3, 4.0, 5.7 при числе циклов включения/отключения 5997, 5983, 6123 соответственно. Проведенные испытания показали, что сформированные покрытия системы ZnO–Ag удовлетворяют испытаниям пускателей на коммутационную износостойкость [16].

Таким образом, повышение электрического сопротивления в ходе испытаний электровзрыв-

ных покрытий системы ZnO–Ag на коммутационную износостойкость вызвано испарением легкоплавкой серебряной матрицы под воздействием электрической дуги и обогащением поверхности покрытия частицами ZnO. Электрические контакты, упрочненные электровзрывными покрытиями системы ZnO–Ag способны к механической очистке поверхности от частиц ZnO. Сформированные покрытия системы ZnO–Ag удовлетворяют испытаниям пускателей на коммутационную износостойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен механизм образования иерархических уровней структуры электровзрывных покрытий системы ZnO–Ag. Путем сопоставления изображений атомно-силовой микроскопии поверхности слоев электровзрывных покрытий системы ZnO–Ag установлены типичные размеры первого и второго иерархических уровней структуры, которые при использованных условиях напыления варьировались от 2 до 5 нм и от 10 до 15 нм соответственно. Механизм самосборки иерархических наноструктур основан на теоретических представлениях образования и эволюции фрактальных агрегатов при диффузионно-лимитируемой и кластер-кластерной агрегациях. Такие электровзрывные покрытия используются для создания контактов переключателей мощных электрических сетей.

На границе покрытие/подложка обнаружены поверхностные периодические структуры с длиной волны в среднем 3 нм. Они представляют собой остаточный нанорельеф поверхности, возникший после окончания воздействия импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников на подложку и остывания поверхности.

Сформированные покрытия системы ZnO–Ag удовлетворяют испытаниям пускателей на коммутационную износостойкость. Повышение электрического сопротивления в ходе испытаний электровзрывных покрытий системы ZnO–Ag на коммутационную износостойкость вызвано испарением легкоплавкой серебряной матрицы под воздействием электрической дуги и обогащением поверхности покрытия частицами ZnO. Электрические контакты, упрочненные электровзрывными покрытиями системы ZnO–Ag способны к механической очистке поверхности от частиц ZnO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-486.2020.8, а также иссле-

дование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00044).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kondoh K.* Powder Metallurgy. Rijeka: InTech, 2012. 132 p.
2. *Gerard F.* Advances in Condensed Matter and Materials Research. N.Y.: Nova Science Publishers, 2005. 253 p.
3. *Taiasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B., Gaponov Yu.A., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R., Shatskaya S.S.* // J. Materials Synthesis and Processing. 2000. V. 8. № 1. P. 21. <https://doi.org/10.1023/A:1009417626848>
4. *Russell A.M., Lee K.L.* Structure-Property Relations in Nonferrous Metals. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 501 p.
5. *Talijan N.M.* // Zastita Materijala. 2011. V. 52. № 3. P. 173.
6. *Qureshi A.H., Azhar S.M., Hussain N.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 99. P. 203. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0152-y>
7. *Bukhanovsky V., Rudnytsky M., Grechanyuk M., Minakova R., Zhang C.* // Materials and Technology. 2016. V. 50. №. 4. P. 523. <https://doi.org/10.17222/mit.2015.057>
8. *Nijssen R.P.L.* Composite Materials an Introduction. Nijssen: Inholland University of Applied Sciences, 2015. 150 p.
9. *Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е., Московский С.В., Перегудов О.А.* Физические основы электровзрывного напыления износо- и электроэрозионноустойчивых покрытий. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2018. 321 с.
10. *Obied Allah M.H.* // General Mathematics Notes. 2014. V. 20. № 1. P. 67.
11. *Harding E.C., Hansen J.F., Hurricane O.A., Drake R.P., Robey H.F., Kuranz C.C., Remington B.A., Bono M.J., Grosskopf M.J., Gillespie R.S.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 045005. <https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.Lett.103.045005>
12. *Bratsun D.A., De Wit A.* // Physics of Fluids. 2004. V. 16. P. 1082. <https://doi.org/10.1063/1.1648641>
13. *Tian W., Qi L., Chao X., Liang J., Fu M.* // Composites Part B: Engineering. 2019. V. 162. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.053>
14. *Asnaghi D., Carpineti M., Giglio M., Sozzi M.* // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. № 2. P. 1018. Doi <https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.A.45.1018>
15. *Корецкий Ю.В., Пасынков В.В., Купеев Б.М.* Справочник по электротехническим материалам. Т. 3. Ленинград: Энергоатомиздат, 1988. 728 с.
16. *Miedzinski B., Habrych M., Wandzio J., Grechanyuk N.* // IET Conference Publications. 2012. V. 2012. P. 78. <https://doi.org/10.1049/cp.2012.0626>

Structure and Electroerosion Resistance of Electro Explosion Spraying of the Coating of the ZnO–Ag System

D. A. Romanov^{1,*}, S. V. Moskovskii¹, V. E. Gromov¹, K. V. Sosnin¹, A. D. Filyakov¹

¹*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654006 Kemerovo Region, Russia*

**e-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru*

For the first time, electroerosion-resistant coatings of the ZnO–Ag system were obtained by electro-explosive spraying. The coating structure was investigated by atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The formed coating is a homogeneous composite material consisting of a silver matrix and ZnO inclusions located in it. Surface periodic structures with an average wavelength of 3 nm were found at the coating/substrate interface. Tests of sprayed coatings for electrical erosion resistance under arc erosion conditions were carried out. A formation mechanism of hierarchical levels of the structure of electro-explosive coatings was suggested. The mechanism is based on theoretical concepts of the formation and evolution of fractal aggregates with diffusion-limited and cluster-cluster aggregations. Based on the electrical properties of silver and copper oxide, the dependence of electrical contact resistance on the number of on/off cycles in the process of testing for electrical erosion resistance is substantiated.

Keywords: composite coating, silver, zinc oxide, structure, electrical erosion resistance, properties, electrical contact.

УДК 621.797

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2 - x$ С ДОБАВКАМИ Yb И Sb, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ РЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© 2020 г. А. М. Гуляев^{a, b, *}, О. Б. Сарач^{a, b}, А. Д. Баринов^{a, b},
Ю. В. Ануфриев^b, В. А. Котов^a

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 140250 Россия

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: guljaev2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 22.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

Нанокристаллические пленки диоксида олова с добавками иттербия и сурьмы получены методом реактивного магнетронного напыления составной мишени. Сопротивление пленок возрастало при нагреве от 180 до 400°C вследствие эффекта поля, вызванного адсорбированным на поверхность кислородом с последующим захватом им электронов из пленки. Сопротивление пленок уменьшалось в результате реакции ионов кислорода с парами органических реагентов. Резистивные газовые сенсоры имеют повышенную чувствительность и селективность к ряду органических растворителей.

Ключевые слова: нанокристаллические пленки, магнетронное напыление, диоксид олова, иттербий, сурьма, газовые сенсоры, структура, реакции на поверхности, органические растворители.

DOI: 10.31857/S102809602009006X

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов взаимодействия поверхности полупроводниковых пленок с газом всегда являлось одной из важнейших задач катализа и приобрело важное значение в научном и практическом плане после открытия Сейамой обратимого воздействия при повышенных температурах на сопротивление пленок оксида цинка [1] и последующего получения Тагучи патента на резистивные газовые сенсоры [2].

В настоящее время вопросам взаимодействия газов с поверхностью полупроводников посвящены сотни работ. Особый интерес вызывают оксидные полупроводники, а среди них $\text{SnO}_2 - x$, в котором определяющую роль играют добавки, ответственные за эффективность взаимодействия газовых молекул с поверхностью. Физике, химии и технологии керамических образцов, тонким и толстым пленкам, наноструктурам на основе $\text{SnO}_2 - x$, в которых в качестве добавок используют более 40 элементов таблицы Менделеева, посвящены обзорные статьи [3–5]. Первоначально внимание уделяли легким редкоземельным металлам группы лантана, проявляющим повышенную чувствительность к парам этилового спирта [6, 7]. Редкоземельные металлы тяжелой иттриевой подгруппы исследованы меньше. Особое ме-

сто занимает Yb, который применяют в качестве усилителя излучения в сочетании с Er, а также в качестве добавки в газовых сенсорах на основе нанотрубок [8, 9].

Целью настоящей работы было получение тонких нанокристаллических пленок $\text{SnO}_2 - x$ с примесями Yb и Sb, предназначенных для резистивных газовых сенсоров, и исследование их структуры, поверхности и процессов взаимодействия с реагентами — органическими растворителями в виде паров в атмосфере. Исследования по теме “Sigma” [10] были начаты в 2000 г. в рамках европейской программы, и работа является продолжением исследований пленок $\text{SnO}_2 - x$ с добавками Gd, Lu, Tb [11–13].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУР

Газочувствительные пленки оксида олова наносили в установке реактивного магнетронного напыления, созданной на базе немецкой напылительной установки В-30-1, откачку которой обеспечивали с помощью форвакуумного и диффузионного насосов. Основу установки составляют негерметичный внутренний и внешний колпаки.

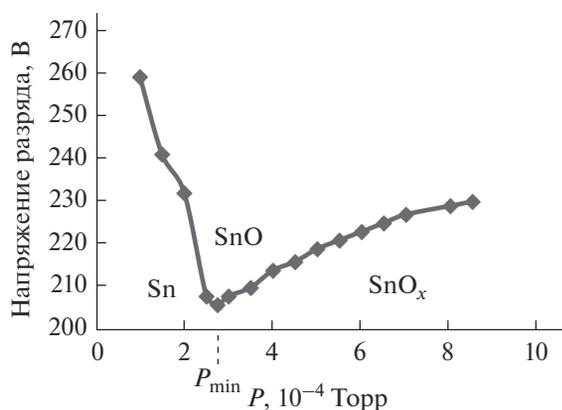


Рис. 1. Зависимость напряжения газоразряда от давления газовой смеси.

Внутренний колпак образуют стальная плита, на которую установлен магнетрон с самарий-кобальтовыми магнитами, боковой кварцевый цилиндр и верхняя пластина с закрепленными на ней подложками, на которые проводят напыление. В нижней пластине магнетрона проточена кольцевая канавка диаметром 100 мм, шириной 30 мм и глубиной 5 мм, залитая оловом с чистотой 99.99%. Пластина охлаждается проточной водой через патрубки. В колпаке предусмотрена заслонка, закрывающая подложку и открываемая извне передачей с помощью магнита.

Расстояние от мишени до подложки составляет 45 мм. Величина магнитной индукции над магнитами меняется от 0.06 Тл на расстоянии 1 см до 0.018 Тл на расстоянии 3 см. Верхняя плита нагревается галогенными лампами. Внешний колпак перед напуском газовой смеси предварительно откачивают форвакуумным и диффузионным насосами до начального давления 2×10^{-5} Торр. Затем во внутренний колпак через натекаль напускают газовую смесь 90% аргона + 10% кислорода. Давление во внешнем колпаке контролируют с помощью магнито-ионизационного вакуумметра Пеннинга и ионизационного вакуумметра ВИТ-2. Предполагают, что давление во внутреннем колпаке немного выше, и оно определяется степенью его негерметичности. Неопределенность степени герметичности колпака может внести некоторую ошибку в регулировку процесса напыления, но значительно уменьшает вероятность попадания масла насосов в реакционный объем.

Примесь вводили методом составной мишени: на кольцо олова в четырех местах помещали полоски редкоземельного металла шириной 1 см. Сурьму добавляли на поверхность олова в виде четырех кристаллов, она выступала в качестве донорной примеси, позволяя дополнительно кор-

ректировать сопротивление создаваемых пленок. Размеры кристаллов определяли опытным путем.

На рис. 1 приведена зависимость напряжения газоразряда от давления газовой смеси во внешней камере. Как следует из рисунка, давление газовой смеси находится в области $(1-9) \times 10^{-4}$ Торр (200–260 В) и характеризуется минимумом, который лежит в интервале $(2-5) \times 10^{-4}$ Торр. Процесс получения пленки начинается с определения положения минимума, при котором возникает устойчивый разряд. Проверено, что положение минимума в процессе одного напыления не изменяется. При нанесении пленок вблизи минимума их свойства соответствуют SnO. В случае сильного сдвига влево от минимума получают пленки с высокой проводимостью неокисленного олова. Пленки состава SnO_{2-x} , когда x близко к нулю, образуются в случае максимального давления газовой смеси. Такие пленки прозрачны, а их состав близок к SnO_2 . При сдвиге от минимума менее чем на 1.5×10^{-4} Торр осаждаются пленки с начальным удельным сопротивлением порядка 10^{-2} Ом · см при 300 К. Они проявляют высокую стабильность сопротивлений на протяжении длительного периода времени, и при многократных нагревах их сопротивление возвращается к первоначальному, однако чувствительность данных пленок к исследуемым реагентам невысока. Пленки, осажденные в области давлений правее минимума на 2×10^{-4} Торр, имеют начальное сопротивление $0.1-20$ Ом · см. Их сопротивление характеризуется относительной стабильностью, но после корректирующих отжигов возрастает в разы. Наибольшая чувствительность наблюдалась у сенсоров с пленками, полученными при сдвиге от минимума на $\sim 4.5 \times 10^{-4}$ Торр. Их начальное удельное сопротивление составляло 20–500 Ом · см.

В процессе напыления пленки диоксида олова после определения минимума устанавливают выбранный режим, ток разряда близок к значению 2.4 А. При этом токе разряда формируются пленки толщиной порядка 100 нм за 30 мин. Напыление проводится на кварцевую подложку с размерами $25 \times 25 \times 0.3$ мм с шероховатой поверхностью после обработки микропорошком М5. Пленки напыляют через маску из фольги титана через 25 окон с размерами 2×2 мм на предварительно нанесенные встречные штыревые контакты из двухслойной пленки Mo–Pt. Шероховатость поверхности улучшает адгезию и увеличивает поверхностную площадь сенсора.

Температура подложки при напылении пленок составляет 200°C , что обеспечивает хорошую адсорбцию, но недостаточна для стабилизации состава и структуры пленок. Поэтому после напыления проводят двукратный отжиг на воздухе с медленным подогревом (около 1 ч) подложки на

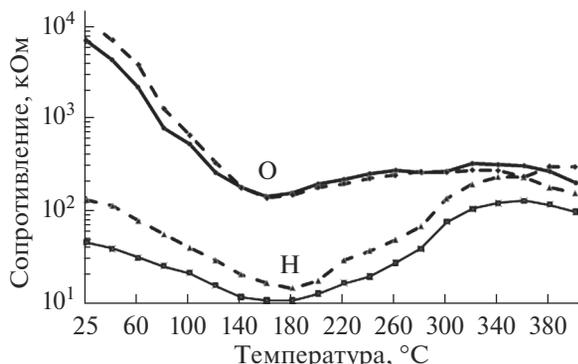


Рис. 2. Отжиг двух сенсорных структур с добавками Yb/Sb с разными начальными сопротивлениями: Н – нагрев; О – остывание.

стальной плите до 400°C с последующим выдерживанием в течение 1 ч при контрольном измерении сопротивления двух структур платиновыми прижимными контактами. На рис. 2 представлена температурная зависимость сопротивления исследуемой пленки при двух отжигах. Как следует из рисунка, зависимости имеют минимумы в районе 180°C, и пленки при остывании сохраняют большее сопротивление, чем при нагреве.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК

Структуру и состав полученных пленок из-за шероховатости поверхности подложки можно было исследовать на спутниках в виде ровных кварцевых подложек и пластин окисленного кремния. Состав пленки исследовали с использованием приставки к растровому электронному микроскопу Inca X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Проведенные исследования пленок двух типов – на подложках кварца и окисленного кремния – показали, что атомарный состав пленок включает около 2% Yb и 0.5% Sb.

На рис. 3 приведены изображения участков поверхности пленок на подложках кварца и окис-

ленного кремния, полученные при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima (ЗАО “НТ-МДТ”, Россия) в контактном режиме зондом CSG01-A с типичным радиусом закругления острия 10 нм и аспектным отношением от 3 : 1 до 5 : 1. На рис. 3б приведена типичная картина неровностей пленки, полученная в АСМ. Кристаллиты пленки имеют максимальные размеры до сотен нанометров, выраженную огранку, вероятно, связанную с преимущественным ростом плоскости (110). Неровность поверхности достигает 10 нм при толщине пленки около 100 нм.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛЕНОК С ПАРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Взаимодействие пленок с парами органических реагентов исследовали, используя сенсор, который представлял собой подложку плавленого кварца с размерами 5 × 5 × 0.3 мм. На одну сторону подложки была нанесена структура, состоящая из нанесенных через маски встречных штыревых платиновых контактов с подслоем молибдена площадью 2 × 2 мм² с нанесенным на них через маски слоем полупроводника. На другую сторону подложки был нанесен нагреватель через маску в виде змейки, также со слоями молибден–платина. На обеих сторонах сенсора имелись контактные площадки, к которым припаивали проволочные контакты с последующим закреплением шести сенсоров на специальный держатель. Проведенная градуировка сенсорной структуры, на которую вместо сенсора был нанесен платиновый терморезистор, позволяла устанавливать рабочую температуру сенсора по мощности, выделяемой на нагревателе. Чувствительность измеряли на установке со стеклянным колпаком объемом 10.4 л, стоящим на металлической плите, вводя жидкий реагент хроматографическими шприцами объемом 1, 10, 50 мкл. Дозу реагента в камере в миллионных долях находили из соотношения Менделеева–Клапейрона:

$$C = \frac{V_{ж} \rho RT}{V_{к} p},$$

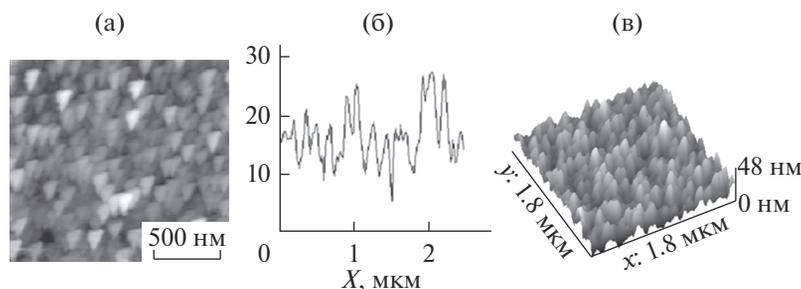


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленок SnO_{2-x} с добавками Yb и Sb, полученных на подложках: а, б – из кварца; в – окисленного кремния.

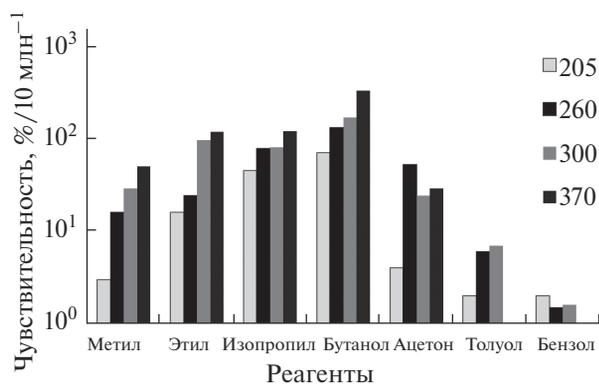


Рис. 4. Температурная зависимость абсолютной чувствительности сенсора $\text{SnO}_{2-x}/\text{Yb}/\text{Sb}$ при $T_C = 205, 260, 300, 360^\circ\text{C}$; соответствующие $R_0 = 250, 290$ кОм, 1.70, 11 МОм.

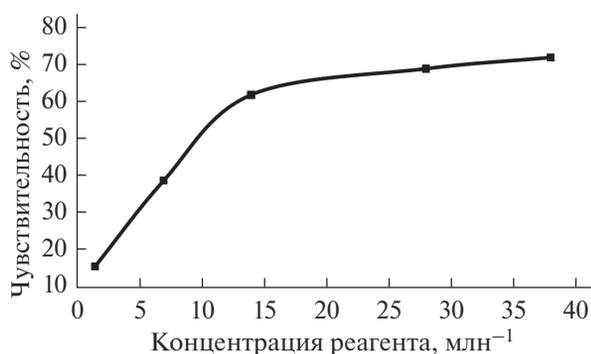


Рис. 5. Зависимость относительной чувствительности сенсора с добавками Yb/Sb от концентрации изопропилового спирта при температуре сенсора 250°C .

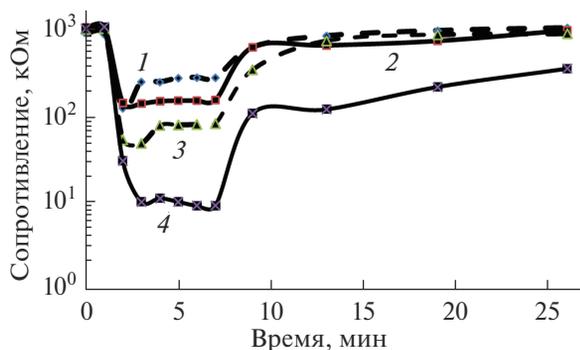


Рис. 6. Временная зависимость реакции сенсора с добавками Yb/Sb на изопропиловый спирт при рабочей температуре 280°C при дозах: 1 – 0.25; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 5 мкл.

где ρ – плотность жидкости [$\text{г}/\text{см}^3$], $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости [см^3], $V_{\text{к}}$ – объем колпачка, R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/К · моль), T – абсолютная температура (300 К), p – нор-

мальное атмосферное давление (1.01×10^5 Па). Реакцию сенсора на введение реагента определяли, измеряя сопротивление. Измерение давало относительную чувствительность $s = (R_0 - R)/R_0$, где R_0 – сопротивление сенсора до введения реагента и R – минимум сопротивления после введения.

Абсолютную чувствительность S вычисляли путем деления относительной чувствительности на введенную в колпак дозу реагента. На рис. 4 приведена диаграмма температурной зависимости абсолютной чувствительности сенсора с примесями Yb, Sb для семи органических реагентов. Как следует из рисунка, абсолютная чувствительность в случае спиртов возрастает с увеличением их массы. Второй важной особенностью является более низкая чувствительность к органическим растворителям и особенно к бензолу. С ростом рабочей температуры возрастают сопротивление сенсора и его чувствительность, причем особенно сильно в случае метилового спирта (более 15 раз).

Сенсор как прибор характеризуется тремя параметрами: чувствительностью, динамическим диапазоном, пороговой чувствительностью. В свою очередь, динамический диапазон имеет две области. В одной наблюдается линейная зависимость относительной чувствительности от дозы реагента, соответствующая абсолютной чувствительности. Вторая область соответствует переходу к насыщению и позволяет определять дозы реагента по графику. Наконец, пороговое значение определяется флуктуациями сопротивления сенсора, связанными с вариацией рабочей температуры, электрическими шумами, зависящими от характера электропроводности и контактных явлений.

На рис. 5 представлен характерный пример – зависимость относительной чувствительности сенсора с начальным сопротивлением 1.52 МОм при 270°C от концентрации вводимого изопропилового спирта. Линейная зависимость сохраняется до $12 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$, но концентрацию можно определять до $40 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$, и насыщение чувствительности остается постоянным до $280 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$. Наблюдается более сложный характер временных зависимостей реакций сенсора на введение в колпак изопропилового спирта (рис. 6). Реагент вводили на первой минуте. Время реакции сенсора в этом случае определяется временем диффузии реагента от места введения до сенсора (около 20 см) и непосредственно процессом адсорбции реагента на поверхности сенсора в динамическом процессе. Минимальное время, как правило, лежит в пределах 2 мин (кривые 1 и 2) и может увеличиваться до 5 мин в случае малой чувствительности. Значительно больше время восстановления, которое часто превосходит 10 мин.

Как было показано раньше для других примесей, чувствительность сенсоров можно улучшить подсветкой светодиодами [14]. Была проведена

проверка этого явления для данного состава. Освещение осуществляли красным и синим светодиодами при смещении 15 В. Предварительное освещение вызывает уменьшение сопротивления сенсора вследствие увеличения концентрации фотовозбужденных носителей. Освещение сенсора при рабочей температуре 350°C синим светодиодом ИПДА2-С при токе 15 мА уменьшало сопротивление от 12 до 3.24 МОм, что соответствовало изменению 73% и уменьшало чувствительность сенсора. В то же время освещение красным светодиодом ИПД145А-К при токе 15 мА изменяло сопротивление от 14 до 11 МОм (9%). Однако, если без светодиода абсолютная чувствительность составляла 6% на 1 млн^{-1} , то при освещении возрастала до 44% на 1 млн^{-1} .

Естественно, что усиление чувствительности могло наблюдаться только при малых значениях относительной чувствительности, реализуемой при инъекции реагентов дозой около 0.2 мкл и меньше. Уменьшение дозы в случае спиртов достигали путем растворения спирта в 1 см^3 воды и проверки отсутствия реакции при введении 0.2 мкл чистой воды в камеру. Влияние влажности окружающей атмосферы на сопротивление сенсоров и на их чувствительность, безусловно, важно при измерениях. На рис. 7 приведены зависимости сопротивления трех сенсоров от влажности, которую создавали, нагревая воду в камере. Как следует из рисунка, влияние влажности проявляется в случае высокоомных приборов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавка Yb является четвертой, исследованной авторами в сочетании с добавкой Sb, которая необходима, чтобы обеспечивать сопротивление сенсоров при рабочей температуре в пределах 100 кОм–10 МОм. Так же, как и в случае сенсоров с добавками Lu, Gd, Tb, исследованные сенсоры характеризуются высокой чувствительностью к спиртам, что согласуется с имеющимся литературным данными. Настоящие исследования показали, что это сочетается с минимальной чувствительностью к бензолу и бензину, что, безусловно, важно для ряда применений. Аналогично исследованным ранее сенсорам, чувствительность к спиртам определяется массой молекул спирта и возрастает от метилового до бутилового. Абсолютная чувствительность и ее пороговые значения выше для сенсоров с Yb. Так же, как и в предыдущих трех случаях, сенсоры с Yb показывают большие времена восстановления сопротивления после реакции на большие дозы реагентов, которые необходимо учитывать при их использовании.

Рабочие температуры сенсоров с Yb доходят до 350°C, и чувствительность уменьшается при даль-

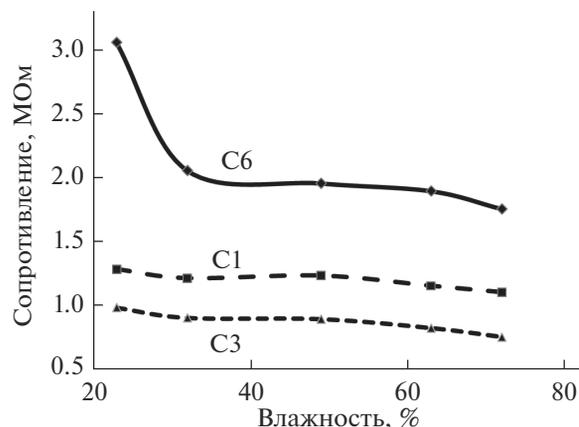


Рис. 7. Влияние влажности на сопротивление сенсоров с различным начальным сопротивлением.

нейшем повышении, в то время как для остальных трех добавок интервал рабочих температур ограничен 300°C. В сенсорах с исследованными добавками при периодическом нагреве наблюдаются эффекты самоорганизации, проявляющиеся в возникновении определенных гармоник колебаний, фиксируемых осциллографом [15]. В сотрудничестве с технологами Агентства ракетно-космических систем (РКСА) создана технология изготовления микроэлектронных сенсоров (2000 сенсоров размером $1.5 \times 1.5 \text{ мм}$) с применением фотолитографии на пластине окисленного кремния размером $25 \times 25 \text{ мм}$ [13].

При анализе химико-физических явлений, которые лежат в основе реакций на введение реагентов и определяют свойства сенсоров, необходимо указать кислотно-основной характер реакций [5] с исследованными реагентами. В данном случае важным процессом является взаимодействие поверхности и объема пленок, если учесть их относительно малую толщину (порядка 0.1 мкм) и пористость, которые хорошо видны при исследовании поверхности с помощью электронного микроскопа. Такая структура пленок осложняет понимание механизма электропроводности, которая может быть, как барьерной между кристаллитами с размерами от 10 до 100 нм, так и возникать вследствие обеднения самих кристаллитов электронами в результате эффекта поля, связанного с ионами кислорода на их поверхности. Сложность анализа заключается во взаимодействии всех указанных факторов, что не позволяет однозначно идентифицировать причины.

ВЫВОДЫ

Подводя итоги, можно констатировать, что разработанные и исследованные резистивные газовые сенсоры в случае исследованных добавок имеют достаточно близкие характеристики, что

следовало ожидать, исходя из общности их атомных и ионных радиусов и электронных конфигураций. В принципе, они хорошо дополняют уже известные варианты и с успехом могут использоваться в устройствах типа “Электронный нос” [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seiama T., Kato A., Fujiishi K.* // *Analyt. Chem.* 1962. V. 34. P. 1502.
2. *Taguchi N.* *Gas Sensor. Jap. Patent* № 45-3820. 1974.
3. *Batzill M., Diebold U.* // *Prog. Surf. Sci.* 2005. V. 79. P. 47.
4. *Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L. et al.* // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 2610.
5. *Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* // *Успехи химии.* 2013. Т. 87. Вып. 10. С. 917.
6. *Tsang S.C., Bulpitt C.* // *Sensors Actuators. B.* 1998. V. 52. P. 226.
7. *Wang T., Ma S.Y., Cheng L. et al.* // *Sensors Actuators. B.* 2015. V. 216. P. 212.
8. *Гуляев А.М., Мухина О.Б., Сарач О.Б. и др.* // *Сенсор.* 2001. № 2. С. 10.
9. *Гуляев А.М., Сарач О.Б., Чирков С.В., Дюдьбин Г.Д.* Газовые сенсоры на основе композитов окислов олова и лютеция // Матер. междунар. науч.-методич. семинара “Флуктуационные и деградиационные явления в полупроводниковых приборах”. Москва, 2014. С. 160.
10. *Сарач О.Б.* // *Вестн. МЭИ.* 2015. № 4. С. 62.
11. *Гуляев А.М., Ле Ван Ван, Сарач О.Б., Мухина О.Б.* // *Физика и техника полупроводников.* 2008. Т. 42. Вып. 6. С. 742.
12. *Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А. и др.* Резистивные газовые сенсоры на основе нанокристаллических пленок SnO_{2-x} с аддитивами редкоземельных металлов // Матер. X Междунар. науч.-тех. конф. “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик, 2018. С. 372.
13. *Калугин С.М., Гуляев А.М., Строганов Д.А. и др.* // *Измерительная техника.* 2018. № 9. С. 70.
14. *Guljaev A.M., Sarach O.B., Vanin A.A., Slepneva M.A.* “The Electronic Nose” on the Base of Nanocrystalline Films of Tin and Rare Earth Oxides // SPITSE 2014 Symposium. Sence. Enable. SPITSE. Ilmenau, Germany. 2014. № 64.
15. *Гуляев А.М., Прохоров В.В., Титов А.В. и др.* // *Радиотехника и электроника.* 2002. Т. 47. № 10. С. 1275.

Surface Properties of Nanocrystalline SnO_{2-x} Thin Films with Yb and Sb Additives for Resistive Gas Sensors

A. M. Guljaev^{1,2,*}, O. B. Sarach^{1,2}, A. D. Barinov^{1,2}, Yu. V. Anufriev², V. A. Kotov¹

¹National Research University MPEI, Moscow, 140250 Russia

²Nanotechnology Microelectronic Institute RAN, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: guljaev2010@yandex.ru

Nanocrystalline films of tin dioxide with additives of ytterbium and antimony were obtained by reactive magnetron sputtering from a composite target. The films resistance increased upon heating from 180 to 400°C due to the field effect caused by oxygen adsorbed onto the surface with subsequent capture of electrons from the film. The sensor resistance decreased as a result of the reaction between oxygen ions and organic reagent vapors. The resistive gas sensors have very high sensitivity and selectivity to a number of organic solvents.

Keywords: nanocrystalline films, magnetron evaporation, tin dioxide, ytterbium, antimony, gas sensors, structure, reactions on the surface, organic reagents.

УДК 537.534

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФИЗАЦИИ КРЕМНИЯ ИОНАМИ ГАЛЛИЯ НА ОСНОВЕ СОПОСТАВЛЕНИЯ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

© 2020 г. А. В. Румянцев^{а, *}, А. С. Приходько^а, Н. И. Боргардт^а

^аНациональный исследовательский университет “МИЭТ”,
Москва, Зеленоград, 124498 Россия

*e-mail: lemi@miee.ru

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Для изучения особенностей атомарного строения кристаллического кремния после проведения ионной бомбардировки ионами галлия с энергией 5 кэВ проведены экспериментальные исследования образца поперечного сечения облученной области методом просвечивающей электронной микроскопии. Для интерпретации наблюдаемого контраста выполнено атомистическое моделирование процесса ионной имплантации методом молекулярной динамики и рассчитаны светлопольные электронно-микроскопические изображения, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментально полученными микрофотографиями. Для идентификации структуры материала в переходной области между кристаллом и аморфным слоем использовался модуль суммы векторов, направленных от рассматриваемого атома к его ближайшим соседям. Показано, что его изменения, усредненные по большому числу атомов, непосредственно связаны с вариациями контраста на микрофотографиях.

Ключевые слова: фокусированный ионный пучок, моделирование взаимодействия ионов с веществом, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S1028096020090174

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие ионными пучками на поверхность твердотельных образцов является одним из ключевых технологических процессов современных нанотехнологий. Ионная бомбардировка используется как для изменения физических свойств материалов путем внедрения легирующих элементов [1], так и в задачах наноструктурирования поверхности при ионном распылении [2, 3]. Наряду с внесением примеси в образец ионная имплантация сопровождается нарушением кристаллической решетки и аморфизацией материала мишени. В отличие от концентрации имплантированных атомов, которую можно определить методами вторичной ионной масс-спектропии [4] или энергодисперсионного рентгеновского микроанализа [5], нахождение распределения дефектов в образце является более трудоемкой задачей. Хотя аморфизованную область можно визуализировать методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [6], для выявления связи наблюдаемого контраста с дефектами, воз-

никающими при ионном воздействии, требуются дальнейшие исследования.

Наибольший интерес представляют предсказание толщины аморфизованной области и поиск адекватной атомистической модели границы аморфного и кристаллического материалов. В частности, оценка этой толщины необходима при использовании метода фокусированного ионного пучка (ФИП) [7], применяемого для изготовления наноструктур, в том числе приготовления образцов для проведения исследований методом ПЭМ [8].

Для оценки глубины проникновения ионов обычно используется метод Монте-Карло в приближении бинарных столкновений. Его применение в сочетании с моделью критической плотности дефектов [6] позволило определить ширины аморфизованного слоя при нормальном [6] и скользящем падении пучка [7] с равномерно распределенной дозой ионов. В [9] моделирование аморфизации проводилось при “точечном” воздействии фокусированного ионного пучка.

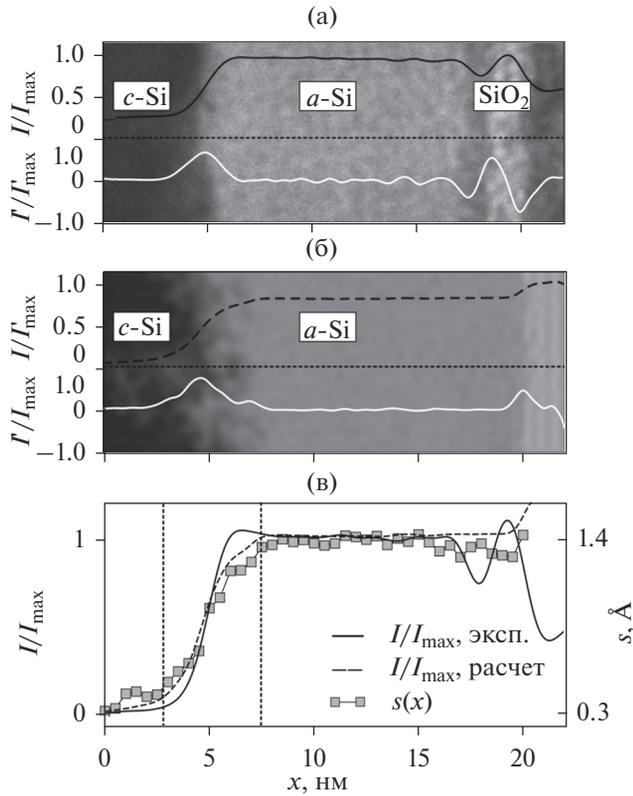


Рис. 1. Экспериментальное (а) и расчетное (б) светлопольные ПЭМ-изображения аморфизованного слоя; усредненные экспериментальный и расчетный профили интенсивности с наложенным на них профилем величины s (в). Пунктирными вертикальными линиями на (в) показаны границы переходной области. Вблизи правого края изображений (а), (б) находятся области защитного слоя Pt + a-C и вакуума соответственно.

Расчет атомных конфигураций кремния после продолжительной ионной бомбардировки может быть выполнен методом молекулярной динамики (МД), в основе которого лежит интегрирование уравнений движения атомов, взаимодействующих посредством специально разработанных эмпирических потенциалов [10]. В частности, в [11] методом МД исследовалось влияние энергии и дозы ионов на форму аморфизованной области, в [12] моделировалось распыление атомов и повреждения образца при скользящих углах падения пучка, в [13] с использованием различных критериев изучался атомный порядок вблизи границы области аморфизации и кристаллического материала.

Важной процедурой является сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. Одним из наиболее информативных методов исследования образцов после проведения ионной бомбардировки является ПЭМ. С помощью ПЭМ можно выявлять область аморфизо-

ванного ионами материала, однако для детальной интерпретации экспериментальных данных требуются компьютерное моделирование атомных расположений и электронно-микроскопических изображений. Такой подход использовался в [14] для анализа отдельных каскадов столкновений.

В данной работе методом МД выполнено моделирование процесса аморфизации кремния при воздействии на него ионов галлия, найденные атомные конфигурации использованы для расчета электронно-микроскопических изображений, которые сопоставлены с экспериментально полученными микрофотографиями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕСТОВЫХ СТРУКТУР

Экспериментальные исследования проводились на электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650, оборудованном системой с фокусированным пучком ионов галлия. Имплантация ионов с энергией 5 кэВ и дозой $9 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ выполнялась в образец монокристаллического кремния с ориентацией (001), покрытый естественным оксидом. Для минимизации эффекта каналирования образец отклонялся на угол 7° от нормальной ориентации.

Для изучения внесенных при ионной бомбардировке повреждений были приготовлены образцы поперечного сечения с ориентацией (110), которые исследовались методом ПЭМ на микроскопе Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для получения светлопольной микрофотографии с дифракционным контрастом (рис. 1а) образец ориентировался так, чтобы падающий электронный пучок распространялся вдоль направления близкого к [110]. На ней отчетливо визуализируются кристаллический кремний (c-Si), имеющий темный контраст, аморфизованный материал (a-Si) с характерным светлым контрастом, переходная область между c-Si и a-Si, а также защитный слой платины и аморфного углерода (Pt + a-C) в правой части изображения. На поверхности a-Si выявляется слой естественного оксида кремния. Темный контраст в области c-Si обусловлен тем, что электроны, отклоненные на брэгговские углы благодаря дифракции на кристаллических плоскостях, задерживаются объективной диафрагмой и не принимают участие в формировании изображения. Области со светлым контрастом в кристаллическом материале соответствуют частично нарушенным областям в конце пробега ионов.

Для последующего сравнения экспериментальных данных и результатов моделирования распределение интенсивности на рис. 1а усреднялось вдоль направления, параллельного границе раздела между c-Si и a-Si. Нормированные усред-

ненные профили интенсивности $I(x)/I_{\max}$ вдоль перпендикулярной границе оси x и их производные $I'(x)/I'_{\max}$ показаны на рис. 1а сплошной черной и белой линиями соответственно. Левый максимум производной $I'(x)/I'_{\max}$ располагается в точке $x = 4.7$ нм вблизи середины переходной области на границе между c -Si и a -Si и, согласно [6], его положение соответствует 23%-концентрации вакансий в нарушенном кристаллическом кремнии. Правый минимум $I'(x)/I'_{\max}$, находящийся в точке $x = 20$ нм, определяет положение границы a -Si–Pt + a -C. Толщина аморфизованного слоя кремния находилась как разность координат x этих двух границ и равнялась $h_{\text{им}}^{(\text{exp})} = 15.3$ нм. Данная величина включала в себя толщину слоя SiO₂, которая определялась как расстояние от минимума производной интенсивности при $x = 18$ нм (рис. 1а) до защитного слоя платины и равнялась 2 нм. Рассмотрение a -Si и SiO₂ как единого слоя при сопоставлении результатов эксперимента и моделирования обосновывается тем, что ядерные тормозные способности этих материалов для ионов галлия практически совпадают друг с другом [6].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВРЕЖДЕННОЙ ОБЛАСТИ

Для нахождения позиций атомов кремния после воздействия на образец ионами галлия с целью последующего моделирования электронно-микроскопических изображений применялся программный пакет LAMMPS [15]. Одним из его преимуществ является возможность проведения параллельных расчетов на графических процессорах для ряда потенциалов [16], в том числе используемых в данной работе потенциалов Терсоффа (V_{Ter}) [17], адекватно описывающего тетраэдрическую структуру связей в кремнии, и Циглера–Бирзака–Литтмарка (V_{ZBL}) [18], характеризующего взаимодействия атомов на близких расстояниях. Их соединение в единый потенциал V осуществлялось с помощью функции Ферми:

$$F(r) = \frac{1}{1 + \exp[-\mu_F(r - r_F)]}, \quad (1)$$

$$V(r) = [1 - F(r)]V_{\text{ZBL}}(r) + F(r)V_{\text{Ter}}(r), \quad (2)$$

где r_F – расстояние действия потенциала V_{ZBL} , а параметр μ_F определяет ширину переходной области. При моделировании использовались 2 значения параметра μ_F : 6 \AA^{-1} [19] и 14 \AA^{-1} [20], однако существенных отличий в результатах расчетов не

было выявлено. Остальные параметры выбирались аналогично приведенным в [11].

Для моделирования ионной бомбардировки создавалась ячейка монокристаллического кремния с ориентацией (001), которая имела размеры $21.72 \times 21.72 \times 35.29$ нм и содержала 835200 атомов. Для создания реалистичных условий диссипации энергии, вносимой падающим ионом, вводились примыкающие к граням ячейки слой, находящийся при постоянной температуре 300 К и слой неподвижных атомов толщиной 1.1 нм и 2.2 нм соответственно. Так как скорости движения атомов в ходе каскада столкновений и на стадии термической релаксации существенно отличаются, при моделировании использовался варьируемый временной шаг. Его максимальное значение задавалось так, чтобы самый быстрый атом не сдвигался более, чем на 0.05 \AA за один шаг по времени. Неупругие потери энергии эффективно учитывались с помощью вязкой силы, пропорциональной скорости частицы. Коэффициент пропорциональности, равный $0.00407 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^2 \text{ пс}^{-1}$, находился на основе линейной аппроксимации табличных данных программного пакета SRIM [18] для электронных потерь энергии. Вязкая сила прикладывалась только к атомам с энергией более 10 эВ [21] для сохранения колебательных степеней свободы системы.

Область бомбардировки представляла собой квадрат с размерами 13×13 нм. Ионы с энергией 5 кэВ вводились в расчетную область над ячейкой на расстоянии примерно 10 нм каждые 15000 временных шагов. Всего было имплантировано 1500 ионов, что соответствовало дозе $9 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Для моделирования электронно-микроскопических изображений из ячейки вырезался образец с ориентацией (110), поперечными размерами 10×20 нм и толщиной 10 нм, как схематично показано на рис. 2. Белым цветом показаны разупорядоченные атомы, идентифицированные с помощью программного пакета Ovito [22]. Вычисленные методом МД координаты атомов в пределах образца использовались для моделирования электронно-микроскопических изображений слоевым методом в программном пакете EMS [23]. Расчеты проводились при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 200 кВ, разброс по фокусировке 2.9 нм, полуугол сходимости 0.1 мрад, дефокусировка объективной линзы 1.6 нм.

Светлопольное изображение для соответствующей эксперименту объективной диафрагмы, пропускающей электроны, которые рассеивались на углы менее 3.6 мрад, приведено на рис. 1б. Из сравнения рис. 1а и 1б следует, что данные эксперимента и результаты моделирования качественно согласуются друг с другом. Аналогично экспериментальной микрофотографии для рас-

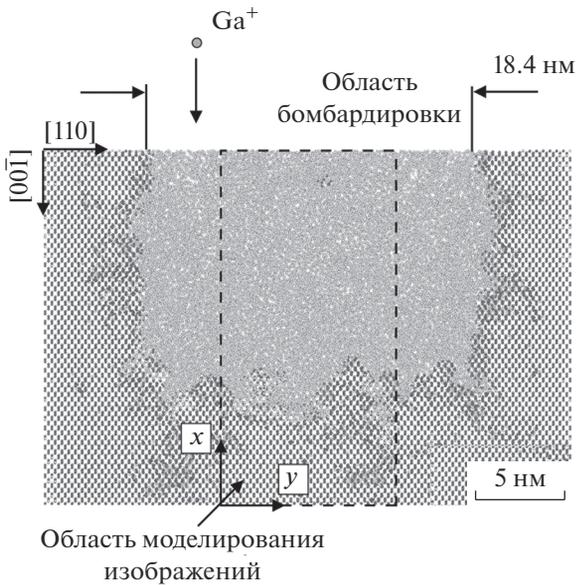


Рис. 2. Изображение спроецированной вдоль направления [110] центральной части расчетной ячейки толщиной 2 нм после моделирования ионной бомбардировки методом молекулярной динамики. Штриховой линией выделена область образца, использованная для моделирования электронно-микроскопических изображений.

четного изображения вычислялись средний профиль интенсивности и его производная вдоль оси x , которые показаны на рис. 1б. Позиции двух максимумов на зависимости $I'(x)/I'_{\max}$ позволили определить толщину аморфизованного слоя, поскольку левый из них располагается вблизи середины переходной области на границе между c -Si и a -Si аналогично рис. 1а, а положение правого максимума соответствует границе a -Si–вакуум. Эта толщина составила $h_{im}^{(sim)} = 15.4$ нм и находится в хорошем соответствии с экспериментально найденным значением.

Для выявления взаимосвязи распределения интенсивности на электронно-микроскопическом изображении с атомным порядком выполнялся дальнейший анализ расположения атомов в образце. Для характеристики разупорядоченных атомов и идентификации дефектов при моделировании методом МД применялся ряд критериев, основанных на вычислении величины потенциальной энергии атома [24], значения локального параметра порядка [25], смещения атома из положения равновесия в узле кристаллической решетки [26], а также комбинации некоторых из перечисленных критериев [27].

В данной работе использовался критерий, характеризующий асимметрию в расположении ближайших соседей выбранного атома и приме-

ненный в [13] для описания границы между аморфным и кристаллическим материалом. Он основывается на вычислении модуля $s(\mathbf{r}_i) = \left| \sum_j (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right|$ суммы векторов, направленных из данного атома, расположенного в точке \mathbf{r}_i , к его ближайшим соседям в точках \mathbf{r}_j . Такими соседями считались атомы, расположенные на расстоянии меньше 2.83 \AA , которое соответствовало положению минимума между первым и вторым пиком на функции радиального распределения атомов аморфного кремния.

Образец затем разбивался на интервалы вдоль оси x шириной $V_x = 0.5$ нм, содержащие N_x атомов, в каждом из которых среднее значение величины находилось как $s(x) = (1/N_x) \sum_i s(\mathbf{r}_i)$, где суммирование проводится в пределах рассматриваемого интервала. В частности, для кристалла результат суммирования равнялся 0.3 \AA , а для аморфизованной области – 1.4 \AA . Полученная зависимость $s(x)$ вместе с экспериментальным и расчетным профилями интенсивности показаны на рис. 1в. Здесь $s(x)$ имеет вид ступенчатой функции, график которой при выборе подходящего масштаба качественно совпадает с профилями интенсивности. Среднее значение s в аморфизованной области практически не зависит от x , что указывает на однородность структуры материала. Преимущество выбранного критерия по сравнению с моделью критической плотности дефектов состоит в том, что в его рамках профили интенсивности на электронно-микроскопических изображениях непосредственно связаны с разупорядоченностью атомов после ионного воздействия по всей глубине образца. Отметим, что значению концентрации вакансий 23%, используемому для нахождения границы между c -Si и a -Si в модели критической плотности дефектов, соответствует величина s , равная $s = 0.85 \text{ \AA}$.

Из рис. 1в также следует, что протяженность переходной области между c -Si и a -Si, определенная на основе экспериментальных данных и результатов моделирования, приблизительно одинакова и составляет около 5 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для детального изучения повреждений, вносимых в монокристаллический кремний при ионной бомбардировке ионами галлия с энергией 5 кэВ, методом просвечивающей электронной микроскопии получены экспериментальные изображения образцов поперечных сечений аморфизованной области.

Для объяснения наблюдаемого на изображениях распределения интенсивности выполнено молекулярно-динамическое моделирование ион-

ной имплантации в монокристаллический кремний. На основе полученных атомных конфигураций рассчитаны электронно-микроскопические изображения, которые сравнивались с экспериментально полученными микрофотографиями. С помощью метода, основанного на анализе усредненного профиля интенсивности изображений, найдены расчетное и экспериментальное значения толщины аморфизованной области, равные 15.4 и 15.3 нм соответственно.

Для выявления связи наблюдаемой интенсивности сигнала на изображении с атомарным строением образца вычислялся модуль суммы векторов, направленных из данного атома к его ближайшим соседям. Показано, что усредненное вдоль границы распределение этого модуля и профиль интенсивности изображений имеют близкую друг к другу форму, и поэтому такое распределение может использоваться для интерпретации наблюдаемого на микрофотографиях контраста. В частности, оно позволяет оценить ширину переходной области между аморфным и кристаллическим материалом, которая в рассматриваемом случае составила около 5 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 3.7829.2017/8.9) и с использованием оборудования ЦКП “Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li W., Zhan X., Song X. et al.* // *Small*. 2019. P. 1901820. <https://doi.org/10.1002/sml.201901820>
2. *Bruchhaus L., Mazarov P., Bischoff L. et al.* // *Appl. Phys. Rev.* 2017. V. 4. № 1. P. 011302. <https://doi.org/10.1063/1.4972262>
3. *Боргардт Н.И., Волков Р.Л., Румянцев А.В., Чаплыгин Ю.А.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 12. С. 97. <https://doi.org/10.1134/S106378501506019X>
4. *Gnaser H., Brodyanski A., Reuscher B.* // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. № 11. P. 1415. <https://doi.org/10.1002/sia.2915>
5. *Румянцев А.В., Боргардт Н.И., Волков Р.Л.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 102. <https://doi.org/10.1134/S1027451018030345>
6. *Cerva H., Hobler G.* // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V. 139. № 12. P. 3631.
7. *Huang J., Loeffler M., Muehle U. et al.* // *Ultramicroscopy*. 2018. V. 184. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.10.011>
8. *Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Кукин В.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 9. С. 94. <https://doi.org/10.1134/S1027451011090151>
9. *Greenzweig Y., Drezner Y., Tan S. et al.* // *Microelectron. Eng.* 2016. V. 155. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.01.016>
10. *Smith R.* *Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications.* Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 320 p.
11. *Xiao Y.J., Fang F.Z., Xu Z.W., Hu X.T.* // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 343. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.059>
12. *Pastewka L., Salzer R., Graff A. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 2009. V. 267. P. 3072. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.094>
13. *Timonova M., Thijsse B.J.* // *Comput. Mater. Sci.* 2011. V. 50. № 8. P. 2380. <https://doi.org/j.commat.2011.03.016>
14. *Otto G., Hobler G., Palmethofer L., Pongratz P.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 2007. V. 255. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.11.020>
15. *Plimpton S.* // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
16. *Nguyen T.D.* // *Comput. Phys. Comm.* 2017. V. 212. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.10.020>
17. *Tersoff J.* // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 8. P. 5566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.5566>
18. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* *The stopping and range of ions in solids.* N.Y.: Pergamon, 1985. 321 p.
19. *Hu X., Albe K., Averback R.S.* // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1063/1.373622>
20. *Swaminathan-Gopalan K., Zhu T., Ertekin E., Stephani K.A.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. № 18. P. 184109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184109>
21. *Sand A.E., Nordlund K.* // *J. Nucl. Mat.* 2015. V. 456. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.029>
22. *Stukowski A.* // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009. V. 18. № 1. P. 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
23. *Stadelmann P.A.* // *Ultramicroscopy*. 1987. V. 21. № 2. P. 131. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90080-5)
24. *Ghaly M., Averback R.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 3. P. 364. DOI 10.1103 // *PhysRevLett*.72.364
25. *Buta D., Asta M., Hoyt J.J.* // *Phys. Rev. E.* 2008. V. 78. № 3. P. 031605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.031605>
26. *Nordlund K., Averback R.S.* // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. № 5. P. 2421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2421>
27. *Pothier J.C., Schiettekatte F., Lewis L.J.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. № 23. P. 235206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235206>

Study of Gallium Induced Silicon Amorphization by Matching of Experimental and Simulated Electron Microscopy Images

A. V. Rumyantsev^{1,*}, A. S. Prikhodko¹, N. I. Borgardt¹

¹*National Research University of Electronic Technology—MIET, Zelenograd, Moscow, 124498 Russia*

**e-mail: lemi@miee.ru*

The atomic structure of crystalline silicon after 5 keV gallium ion bombardment was investigated using experimental cross-sectional transmission electron microscopy imaging of the irradiated area. Atomistic molecular dynamics simulations were performed to interpret the observed contrast. On the basis of the acquired atomic configurations bright field electron microscopy images were simulated and their good correspondence with the experimental micrographs was established. For identification of the material structure in the transition region between the crystal phase and the amorphous layer the modulus of the sum of the vectors pointing from an atom to its nearest neighbours was used. It was shown that its variations averaged over the large number of atoms are associated with the intensity distribution observed on the images.

Keywords: focused ion beam, simulation of ion-surface interactions, molecular dynamics.

УДК 538.935

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ag–Cu

© 2020 г. А. Х. Хайруллин^а, *, С. Н. Жевненко^а

^аНациональный исследовательский технологический университет,
“Московский институт стали и сплавов”, Москва, 119049 Россия

*e-mail: aika-88@inbox.ru

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Проведены исследования объемной и зернограничной диффузии меди в чистом серебре и серебряно-медном сплаве, содержащем 3.6 ат. % Cu. Диффузионные эксперименты выполнены на крупнокристаллических образцах с источником диффузанта (Cu) постоянной концентрации при средних гомологических температурах ($0.4-0.7T_m^{Ag}$). Измерения зернограничной диффузии указывают на то, что диффузия по границам зерен замедлена в сравнении с самодиффузией в Ag. Усредненная по ансамблю зерен скорость диффузии Cu вдоль границ зерен превышает объемную диффузию незначительно. Величина зернограничной диффузии в сплаве близка к величине в чистом Ag. Эти эффекты обсуждаются в свете экспериментов по определению поверхностной энергии в твердых растворах Ag–Cu.

Ключевые слова: медь, серебро, медно-серебряный сплав, объемная и зернограничная диффузия, поверхностная энергия.

DOI: 10.31857/S1028096020090095

ВВЕДЕНИЕ

Изучение диффузионных процессов важно как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Диффузия по поверхностям определяет кинетику адсорбции, скорость коррозии, разрушение материалов и так далее. Границы зерен принято считать путями ускоренного диффузионного проникновения вещества при низких и средних гомологических температурах [1]. Однако в [2–7] было показано, что системы Fe–Cu, Co–Cu, Cu–Ag нетипичны, в них зернограничная диффузия сравнима с объемной во температурно-временном интервале, соответствующем режиму В по Харрисону [8]. По всей видимости, такое необычное поведение связано с увеличением поверхностной энергии при добавлении второго компонента [9, 10]. Повышение поверхностной энергии с концентрацией приводит к тому, что примесь вытесняется с поверхности вследствие фундаментального физического принципа минимизации общей энергии системы. Это означает, что в таких системах следует ожидать десорбцию (отрицательную адсорбцию) и, как следствие, замедление диффузии по поверхности.

Таким образом, целью работы было изучение особенностей зернограничной диффузии Cu в сплаве Ag + Cu в сравнении чистым Ag и анализ

фактора влияния поверхностной энергии в данной системе [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения диффузионных исследований были сплавлены образцы из серебра чистотой 99.995 ат. % Ag и Cu чистотой 99.999% ат. % при температуре 1100°C в восстановительной атмосфере Ag + 10% H₂ с содержанием Cu 3.6 ат. %. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 13 мм и высотой 2 мм. Образцы были отшлифованы и отполированы, а затем отожжены в атмосфере водорода при 900°C в течение 4 ч для снятия напряжений и очистки поверхности. На подготовленную таким образом поверхность был нанесен слой меди толщиной около 20–30 мкм из электролита состава: 200 г/л CuSO₄ · 5H₂O, 50 г/л H₂SO₄. Параметры нанесения: 1 А/дм², температура 25°C [11]. Образцы запаивали в кварцевые ампулы, которые были вакуумированы до 10⁻³ мм рт. ст. Диффузионные отжиги проводили при следующих температурах и временах: 600°C, 187.5 ч; 750°C, 1.5 ч; 820°C, 0.5 ч. Образцы охлаждали в процессе закаливания на воздухе. Ампулы вскрывали, образцы распиливали поперек диффузион-

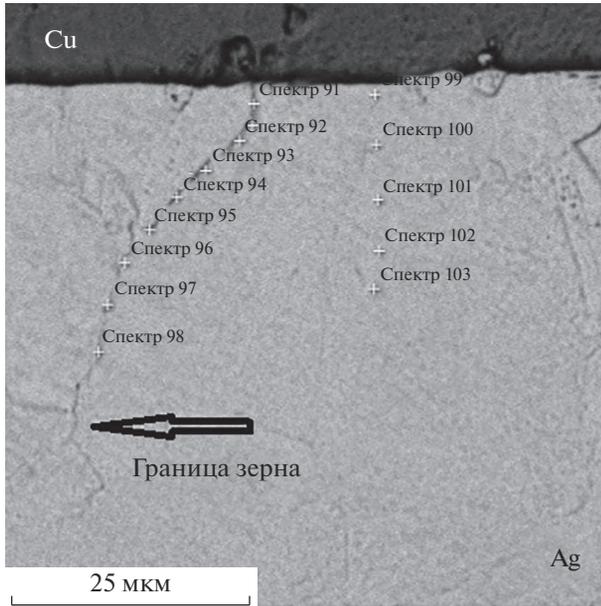


Рис. 1. РЭМ-изображение образца Ag–Cu. Указаны места проведения рентгеноспектрального микроанализа. Видны вытравленные границы зерен.

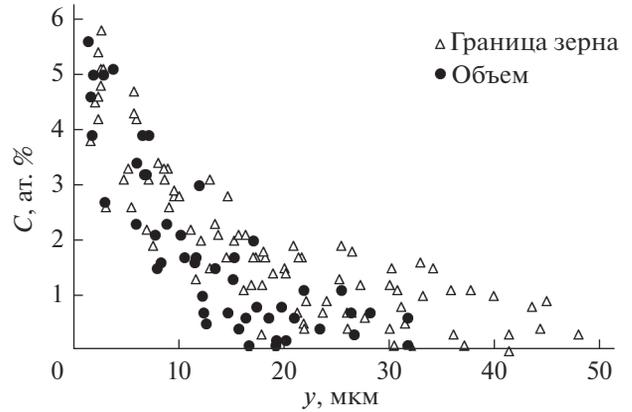


Рис. 2. Зависимость концентрации Cu от глубины диффузионного проникновения в сплав Ag + 3.6 ат. % Cu при 750°C в течение 1.5 ч.

ного слоя, шлифовали и полировали. Проводили травление разбавленным раствором 35% азотной кислоты для выявления зеренной структуры. Полученные шлифы изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с приставкой, позволяющей проводить рентгеноспектральный микроанализ.

Методом рентгеноспектрального микроанализа получали распределение концентрации меди от поверхности образца в объем вдоль и вдали от границ зерен (рис. 1). Экспериментальное распределение концентрации описывали решением диффузионных уравнений в предположении постоянного источника (по объему — решение уравнений Фика, по границам зерен — решение модели Фишера [12]) в виде:

$$c(y, z, t) = c_0 \exp\left(-\frac{z}{L(t)}\right) \operatorname{erf} c\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (1)$$

где z , y — координаты вдоль и перпендикулярно границе зерен, соответственно, c — концентрация на границе зерна, c_0 — концентрация на поверхности, t — время, D — объемная диффузия, L — фишеровская длина зернограничной диффузии, которая определяется следующим образом:

$$L = \sqrt{\frac{s\delta D_b \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{Dt}}}, \quad (2)$$

где, $s\delta D_b$ — тройное произведение, t — время.

Анализ распределения концентрации вдали от границ зерен позволял определить объемный коэффициент диффузии, распределение вдоль гра-

ниц зерен — тройное произведение $P = s\delta D_b$, где, s — сегрегационный фактор, δ — ширина границы (обычно составляет 0.5 нм) и D_b — коэффициент зернограничной диффузии. В результате были получены профили распределения концентрации диффузанта (Cu) по глубине (рис. 2) и рассчитаны тройные произведения P . Как видно из рис. 2, опережение на границе зерна несущественно относительно объема и отличается в среднем на 20 мкм. Такое поведение не соответствует классическому представлению о диффузии примеси по границе зерна, при котором отличия в глубине составляют порядок и более [13]. Обработка профилей распределения позволяет получить тройные произведения $P = s\delta D_b$, а не коэффициент зернограничной диффузии, так как в экспериментах такого рода при средних гомологических температурах исключить сегрегационный фактор и ширину границы не представляется возможным.

В результате обработки данных профилей распределения получены тройные произведения в сплаве Ag + 3.6 ат. % Cu, которые представлены на рис. 3. Энергия активации равна 142 кДж/моль. Там же приведены литературные данные о тройных произведениях других элементов в чистом серебре и сплавах, а также тройное произведение для самодиффузии серебра ($s = 1$) [12].

ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ влияния вида примеси на ее поверхностную диффузию (в том числе зернограничную) следует проводить, изучая влияние этой примеси на поверхностную энергию. Действительно, в [3, 4] было показано, что опережающая зернограничная диффузия отсутствует в случае, когда примесь повышает поверхностную энергию [9, 10]. Таким образом, вопрос о замедлении поверхностной диффузии или ее ускорении мож-

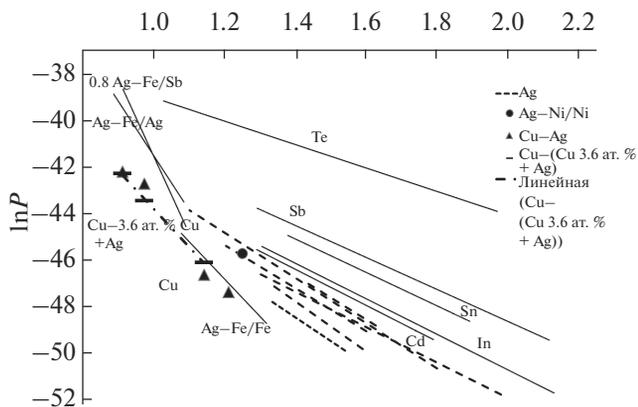


Рис. 3. Сводный график температурных зависимостей тройных произведений $P = sD_b$ зернограничной диффузии различных примесей в Ag [15–17] (сплошными линиями и треугольниками обозначены данные, полученные в настоящей работе).

но свести к вопросу о поверхностной активности диффундирующей примеси. В меди и медных сплавах тройные произведения для поверхностно-активных компонентов лежат выше прямой для самодиффузии на графике $\ln P \sim 1/T$ [14]. Тройное произведение для диффузии Ni по границе зерен Cu лежит ниже линии самодиффузии. Однако известно, что Ni повышает поверхностную энергию твердой Cu. Анализ графика (рис. 3) приводит к аналогичному выводу для зернограничной диффузии в серебре. Cd, In, Sn, Te, Sb – поверхностно-активные примеси в серебре [15–17], снижающие поверхностную энергию. Поверхностная энергия твердых растворов Ag–Cu была изучена ранее [7]. Метод изучения описан в [18–20]. Он основан на измерении зависимости напряжения в фольге цилиндрической формы от времени. В экспериментах использовали фольги чистого серебра 99.995 ат. % Ag. Медь в серебро вводили путем электролитического нанесения из сернокислого электролита и последующего отжига. В результате были измерены политермы поверхностной энергии твердых растворов на основе Ag с 0.41, 0.76, 1.47, 2.2, 4.9, 7.0, 7.95 ат. % Cu. Используя данные о температурных зависимостях различных образцов, строили изотермы поверхностной энергии для перекрывающихся температурных интервалов (рис. 4). Данные, представленные на рисунке, указывают на то, что поверхностная энергия увеличивается с добавлением Cu, достигает энергии чистой меди и при дальнейшем увеличении концентрации не меняется.

Таким образом, поверхностная энергия твердых растворов Ag–Cu растет до концентрации около 1.5 ат. % Cu и выходит на насыщение. То есть при относительно больших концентрациях меди поверхностная энергия не зависит от содер-

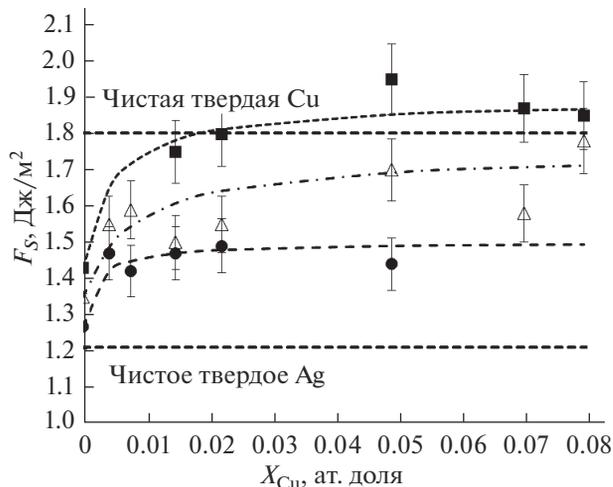


Рис. 4. Изотермы поверхностной энергии при различных температурах Cu–Ag [7].

жания, и влияние поверхностной энергии на зернограничную диффузию должен отсутствовать. Это и является основным выводом диффузионных экспериментов, проведенных в настоящей работе.

Экспериментально полученные значения тройных произведений (P_{Cu}) для зернограничной диффузии Cu в Ag достаточно низкие в сравнении с самодиффузией в Ag и близки к значениям P_{Cu} в сплаве 3.6 ат. % Cu + Ag. Зернограничная диффузия Cu в Ag происходила из источников с высокой, постоянной концентрацией. Поэтому диффузию Cu в чистое Ag следует рассматривать как диффузию в сплав Cu + Ag. За время диффузионных отжигов образуется сплав Cu + Ag, в котором в дальнейшем происходит диффузия. Эту идею подтверждают близкие значения энергии активации в случаях диффузии в чистое серебро и сплав: 142 и 154 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены измерения зернограничной и объемной диффузии Cu в сплаве Ag + 3.6 ат. % Cu. Выявлено значительное замедление проникновения вещества по границам зерен в сравнении самодиффузией. Причиной замедления зернограничной диффузии, по-видимому, является повышение поверхностной энергии с концентрацией Cu в системе Ag–Cu, которое было обнаружено ранее. Определены тройные произведения для зернограничной диффузии Cu в медно-серебряный сплав при различных температурах, энергия активации равна 142 кДж/моль. Значения P_{Cu} при зернограничной диффузии в сплаве Ag + 3.6 ат. % Cu близки к P_{Cu} при диффузии в чистом Ag. Это подтверждает идею о том, что при

диффузии из источника (Cu) с постоянной и высокой концентрацией на границах зерен образуется твердый раствор Ag–Cu, и диффузия протекает в сплаве.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-38-00498 мол-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мере́р Х. Диффузия в твердых телах. Монография. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2011. 536 с.
2. Bernardini J., Cabane J. // Acta Metall. 1972. V. 21. P. 2161.
3. Prokoshkina D.S., Esin V.A., Rodin A.O. // Defect Diffusion Forum. 2012. V. 323–325. P. 171.
4. Ицкович А.А., Хайруллин А.Х., Родин А.О. // Науч. вестн. БГУ им. Шухова. 2012. № 23(142). Вып. 29. С. 134.
5. Rodin A., Khairullin A. // Defect Diffusion Forum. 2015. V. 363. P. 130.
6. Rodin A., Khairullin A. // Mater. Lett. 2019. V. 239. P. 102.
7. Zhevnenko S.N., Khairullin A.K. // Mater. Lett. 2019. V. 248. P. 127.
8. Harrison L.G. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1191.
9. Zhevnenko S.N. // J. Phys. Chem. C. 205. V. 119. P. 2566.
10. Zhevnenko S.N. // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 2533.
11. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 220 с.
12. Fisher J.C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 74.
13. Kaur I., Gust W. Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data. V. 1–2. Stuttgart: Ziegler press, 1989.
14. Divinski S., Ribbe J., Schmitz G., Herzog C. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 3337.
15. Cabané-Brouty F., Bernardini J. // J. Phys. Colloques. 1982. V. 43. P. C6-163.
16. Surholt T., Minkwitz C., Herzog Chr. // Acta Materialia. 1998. V. 46. Iss. 6. P. 1849.
17. Herzog Chr., Geise J., Mishin Yu. // Acta Metall. Materialia. 1993. V. 41. Iss. 6. P. 1683.
18. Vaganov D.V., Zhevnenko S.N., Terentyev Y.A. // Defect Diffusion Forum. 2012. V. 323–325. P. 161.
19. Mischin Y., Herzog Chr. // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 260. P. 55.
20. Gershman E.I., Zhevnenko S.N. // Phys. Met. Metallogr. 2010. V. 110. P. 102.

Grain Boundary Diffusion and Surface Energy in Ag–Cu Solid Solutions

A. K. Khairullin^{1, *}, S. N. Zhevnenko¹

¹National University of Science and Technology “Moscow Institute of Steel and Alloys”, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: aika-88@inbox.ru

Bulk and grain boundary diffusions of copper in pure silver and a silver-copper alloy containing 3.6 at % Cu are studied. Diffusion experiments have been conducted on coarse-grained samples with a diffusant source (Cu) of constant concentration at average homologous temperatures ($0.4-0.7T_m^{\text{Ag}}$). Measurements of grain boundary diffusion indicate that diffusion along grain boundaries is slower than self-diffusion in Ag. Averaged over the ensemble of grains, the diffusion rate of Cu along grain boundaries slightly exceeds the bulk diffusion rate. The grain boundary diffusion in the alloy is close to that in pure Ag. These effects are discussed in the light of experiments to determine surface energy in Ag–Cu solid solutions.

Keywords: copper, silver, copper-silver solid solutions, bulk and grain boundary diffusion, surface energy.