

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2020

Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики <i>Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов, А. В. Таргонский, П. А. Просеков, А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, М. В. Ковальчук</i>	3
Кремни как наноструктурированные агрегаты халцедона <i>Р. В. Гайнутдинов, В. В. Воронов, Е. В. Чернова, В. А. Маслов, М. Н. Маякова, А. С. Числов, И. А. Новиков, П. П. Федоров</i>	10
Влияние висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb <i>Д. Л. Алфимова, М. Л. Лунина, Л. С. Лунин, О. С. Пашенко, А. С. Пашенко, А. Н. Яценко</i>	20
Влияние низкоэнергетической ионно-плазменной обработки на морфологию поверхности пленок Pt с различной остротой кристаллической текстуры <i>Р. В. Селюков, М. О. Изюмов, В. В. Наумов</i>	26
Угловые зависимости распыления кремния фокусированным ионным пучком галлия <i>В. И. Бачурин, И. В. Журавлев, Д. Э. Пухов, А. С. Рудый, С. Г. Симакин, М. А. Смирнова, А. Б. Чурилов</i>	34
Некоторые особенности электронного обмена ионов с поверхностью металлов, обусловленные ее атомной структурой <i>А. Ф. Александров, И. К. Гайнуллин, М. А. Сонькин</i>	42
Прецизионные измерения интенсивностей в электронографии <i>А. К. Кульгин, А. С. Авилов</i>	50
Исследование вторичной ионной эмиссии в режиме “термических пиков” <i>Ю. Кудрявцев, I. Guerrero, R. Asotoza</i>	56
Молекулярно-динамическое моделирование воздействия на кремний ионов инертных газов низкой энергии <i>А. А. Сычева, Е. Н. Воронина</i>	61
Теоретическое объяснение эффекта уменьшения энергии плазмонов Si(111) при имплантации ионов с большой дозой <i>А. С. Рысбаев, Ж. Б. Хужаниёзов, М. Т. Нормурадов, А. К. Ташатов, Б. Д. Игамов, С. Т. Абраева</i>	70
Радиационные дефекты, индуцированные воздействием протонов в полых частицах оксида цинка <i>А. Н. Дудин, В. В. Нецименко, В. Ю. Юрина</i>	78
Изучение изменения поверхности алюминиевых сплавов в процессе трения методами микроскопии и рентгеновского анализа <i>О. О. Щербакова, Т. И. Муравьёва, И. В. Шкалей, Д. Л. Загорский, И. Ю. Цуканов</i>	86
Потенциальная энергия взаимодействия атома с атомом с учетом принципа Паули <i>В. П. Кошечев, Ю. Н. Штанов</i>	97
Портативный прибор для измерения твердости методом инструментального индентирования <i>Е. В. Гладких, И. И. Маслеников, В. Н. Решетов, А. С. Усеинов</i>	102
Способ изготовления кремниевых рентгеношаблонов с использованием плазмохимического травления <i>А. Н. Генцелев, Ф. Н. Дульцев, Б. Г. Гольденберг, К. Э. Купер</i>	108

Contents

No. 8, 2020

New Approach for Time-Resolved Reciprocal Space Mapping with Adaptive X-Ray Optics <i>I. A. Eliovich, V. I. Akkuratov, A. V. Targonskii, P. A. Prosekov, A. E. Blagov, Yu. V. Pisarevsky, M. V. Kovalchuk</i>	3
Flintstones as Nanostructured Chalcedons <i>R. V. Gaynutdinov, V. V. Voronov, E. V. Chernova, V. A. Maslov, M. N. Mayakova, A. S. Chislov, I. A. Novikov, P. P. Fedorov</i>	10
Bismuth Effect on Structural Perfection of AlGaInSbBi Elastic-Strained Epitaxial Layers Grown on InSb Substrates <i>D. L. Alfimova, M. L. Lunina, L. S. Lunin, O. S. Pashchenko, A. S. Pashchenko, A. N. Yatsenko</i>	20
The Influence of Low-Energy Ion-Plasma Treatment on the Surface Morphology of Pt Films with the Various Strength of Crystalline Texture <i>R. V. Selyukov, M. O. Izyumov, V. V. Naumov</i>	26
Angular Dependencies of Silicon Sputtering by Gallium Focused Ion Beam <i>V. I. Bachurin, I. V. Zhuravlev, D. E. Pukhov, A. S. Rudy, S. G. Simakin, M. A. Smirnova, A. B. Churilov</i>	34
Features of Electronic Exchange of Ion Beams with a Metallic Surface Related to Its Atomic Structure <i>A. F. Alexandrov, I. K. Gainullin, M. A. Sonkin</i>	42
Precision Measurements of Intensity in the Electron Diffraction Structure Analysis <i>A. K. Kulygin, A. S. Avilov</i>	50
Investigation of Secondary Ion Emission in the “Thermal Spike” Regime <i>Yu. Kudriavtsev, I. Guerrero, R. Asomoza</i>	56
Molecular Dynamics Simulation of Silicon Irradiation with Low-Energy Noble Gas Ions <i>A. A. Sycheva, E. N. Voronina</i>	61
Theoretical Explanation of the Effect of Reducing the Energy of Si(111) Plasmons at Implantation of Ions with a Big Dose <i>A. S. Risbaev, J. B. Khujaniyozov, M. T. Normuradov, A. K. Tashatov, B. D. Igamov, S. T. Abraeva</i>	70
Radiation Defects Induced by Proton Exposure in the Hollow Particles of Zinc Oxide <i>A. N. Dudin, V. V. Neshchimenko, V. Y. Yurina</i>	78
Study of Surface Change in Aluminum Alloys during Friction by Microscopy and X-Ray Analysis <i>O. O. Shcherbakova, T. I. Muravyeva, I. V. Shkalei, D. L. Zagorskiy, I. Yu. Tsukanov</i>	86
Potential Energy of Interaction of an Atom with an Atom with Taking into Account Principle Pauli <i>V. P. Koshcheev, Yu. N. Shtanov</i>	97
Portable Hardness Tester for Performing Instrumental Indentation <i>E. V. Gladkikh, I. I. Maslenikov, V. N. Reshetov, A. S. Useinov</i>	102
Silicon X-Ray Masks <i>A. N. Gentselev, F. N. Dultsev, B. G. Goldenberg, K. E. Kuper</i>	108

УДК 548.73

МЕТОДИКА РЕГИСТРАЦИИ КАРТ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДАПТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

© 2020 г. Я. А. Элиович^{a, b, *}, В. И. Аккуратов^{a, b}, А. В. Таргонский^{a, b}, П. А. Просеков^{a, b},
А. Е. Благоев^{a, b}, Ю. В. Писаревский^{a, b}, М. В. Ковальчук^{a, b}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук, Москва, 119333 Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 119333 Россия

*e-mail: yan.eliovich@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

После доработки 09.01.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2020 г.

Предложена методика регистрации карт обратного пространства в окрестности брэгговского рефлекса с использованием адаптивного изгибного элемента рентгеновской оптики на основе бидоменного монокристалла ниобата лития для проведения времяразрешающих исследований дефектной структуры монокристаллов на лабораторных источниках рентгеновского излучения. Проведена апробация предложенной методики на кристалле кремния в условиях статической одноосной механической нагрузки.

Ключевые слова: рентгенодифракционные методы, трехкристалльная дифрактометрия, адаптивная рентгеновская оптика, исследования с временным разрешением.

DOI: 10.31857/S1028096020080075

ВВЕДЕНИЕ

Методы рентгеновской дифрактометрии являются незаменимым источником информации при проведении исследований различных функциональных материалов, являющихся основой современной микроэлектронной промышленности. Наиболее распространенной экспериментальной схемой рентгеновской дифракции является двухкристалльная, позволяющая проводить измерения так называемых кривых дифракционного отражения (КДО) – угловых зависимостей интенсивности отраженного образцом рентгеновского излучения в окрестностях брэгговского угла. Путем сравнения получаемых таким образом данных с численными расчетами, следующими из динамической теории дифракции, можно сделать выводы о дефектной структуре исследуемых образцов. Однако если необходимо получить информацию не только о степени дефектности исследуемого образца, но и о природе наблюдаемых дефектов, то это можно сделать с помощью более сложной трехкристалльной схемы [1–4].

Такая экспериментальная конфигурация позволяет регистрировать наборы КДО, которые мо-

гут быть объединены в двумерные изображения – образы узлов обратного пространства исследуемого кристалла, называемые картами обратного пространства. Регистрация карт позволяет определить не только степень дефектности исследуемых образцов, но и природу возникновения наблюдаемых дефектов, разделяя вклады точечных дефектов, деформаций (изменений межплоскостного расстояния) и локальной разориентации и мозаичности кристалла в картину рассеяния [5]. В частности, форму гало диффузного рассеяния можно сопоставить с полями деформаций, возникающими вследствие наличия дефектов в кристалле [6].

В общем случае трехкристалльная рентгенооптическая схема состоит из кристалла-монокроматора, образца и кристалла-анализатора. Измерение карт обратного пространства происходит путем сканирования углов падения рентгеновского пучка относительно точного брэгговского положения по отдельности для образца и анализатора. Обычно для этого используют гониометрические системы, обладающие ограниченным быстродействием и точностью, в которых регистрация карт

обратного пространства может занимать десятки минут или даже часы. Таким образом, несмотря на уникальные возможности, которые предоставляет трехкристальная дифрактометрия при анализе дефектной структуры, возникает серьезная проблема, связанная с невозможностью проведения с помощью этого метода достаточно быстрых измерений с временным разрешением. Следует отметить, что существует и другая возможность для проведения аналогичных экспериментов — использование двухкоординатных детекторов, однако в этом случае точность напрямую зависит от чувствительности и размера пикселя детектора, быстродействие достаточно серьезно ограничено, а стоимость таких детекторов достаточно высока.

Изучение динамики структурных изменений в кристаллических материалах — востребованная научная задача, и развитие метода трехкристальной дифрактометрии с микросекундным временным разрешением представляется крайне интересным. Возможным путем модернизации методики может быть использование адаптивных изгибных элементов рентгеновской оптики [7, 8], изготовленных из кристаллов ниобата лития с бидоменной структурой [9–12], которые ранее уже применялись в двухкристальной рентгенооптической схеме экспериментов [13]. Они помогли достигнуть увеличения быстродействия на несколько порядков относительно гониометрических систем на лабораторном источнике излучения.

В настоящей работе представлены первые результаты модельного эксперимента по регистрации карт обратного пространства с использованием адаптивного изгибного элемента рентгеновской оптики, а также их сравнение с результатами, полученными с применением традиционного метода регистрации с помощью гониометрического сканирования.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на базе модернизированного дифрактометра ТРС [14] производства СКБ РАН, модульная конструкция которого позволяет применять различные конфигурации. В настоящей работе была использована трехкристальная схема рентгеновской дифракции, соответствующая конфигурация установки представлена на рис. 1.

В качестве источника рентгеновского излучения применяли трубку с молибденовым анодом. В качестве монохроматора для эксперимента с гониометрическим сканированием был выбран кристалл кремния (111) высокого рентгенооптического качества. При гониометрическом скани-

ровании изгибный монохроматор выступал в роли обычного монохроматора, на него электрический сигнал не подавался. В качестве кристалла-анализатора был выбран кристалл кремния (111) рентгенооптического качества. Кристалл-анализатор и детектор были закреплены на одном плече и при сканировании перемещались вокруг оси 2θ одновременно.

Адаптивный изгибный элемент рентгеновской оптики (АЭРО)

Для эксперимента с изгибным монохроматором был выбран монокристалл бидоменный элемент размером $75 \times 10 \times 0.5$ мм, изготовленный из пластины монокристалла ниобата лития по специальной технологии [11], с предварительно нанесенными методом магнетронного распыления электродами. Поскольку рентгенооптических свойств используемых кристаллов ниобата лития недостаточно для проведения измерений высокого разрешения, для управления пучком применяли рентгенооптический совершенный кристалл кремния размером $26.5 \times 10 \times 0.5$ мм и рабочей поверхностью (111), который закрепляли на бидоменном элементе (рис. 2). Перед измерениями изгибный элемент был откалиброван и подготовлен к работе [15, 16]. Электрический управляющий сигнал был треугольной формы для удобства точного определения зависимости отклонения изгибного кристалла от фазы сигнала. Амплитуда электрического сигнала, подаваемого на изгибный элемент, была равна 75 В, диапазон углового сканирования составлял 60.8 угл. с. Все результаты работы получены при таких настройках.

В качестве образца был выбран совершенный кристалл кремния, расположенный в геометрии Лауэ, с отражающими плоскостями (111), что позволило получить информацию о дефектной структуре части кристалла, через которую проходил рентгеновский пучок. Таким образом, эксперименты проводили в бездисперсионной схеме — для изгибного элемента, образца и кристалла-анализатора использовали рефлекс 111, угол Брэгга которого составляет 6.4945° .

Методика регистрации карт обратного пространства с использованием гониометрической системы

В случае бездисперсионной рентгенооптической схемы карта узла обратной решетки в некотором малом объеме обратного пространства $[q_x, q_z]$ представляет собой изображение трех пересекающихся полос (рис. 1в). Полосы соответствуют динамической дифракции в образце (эта полоса па-

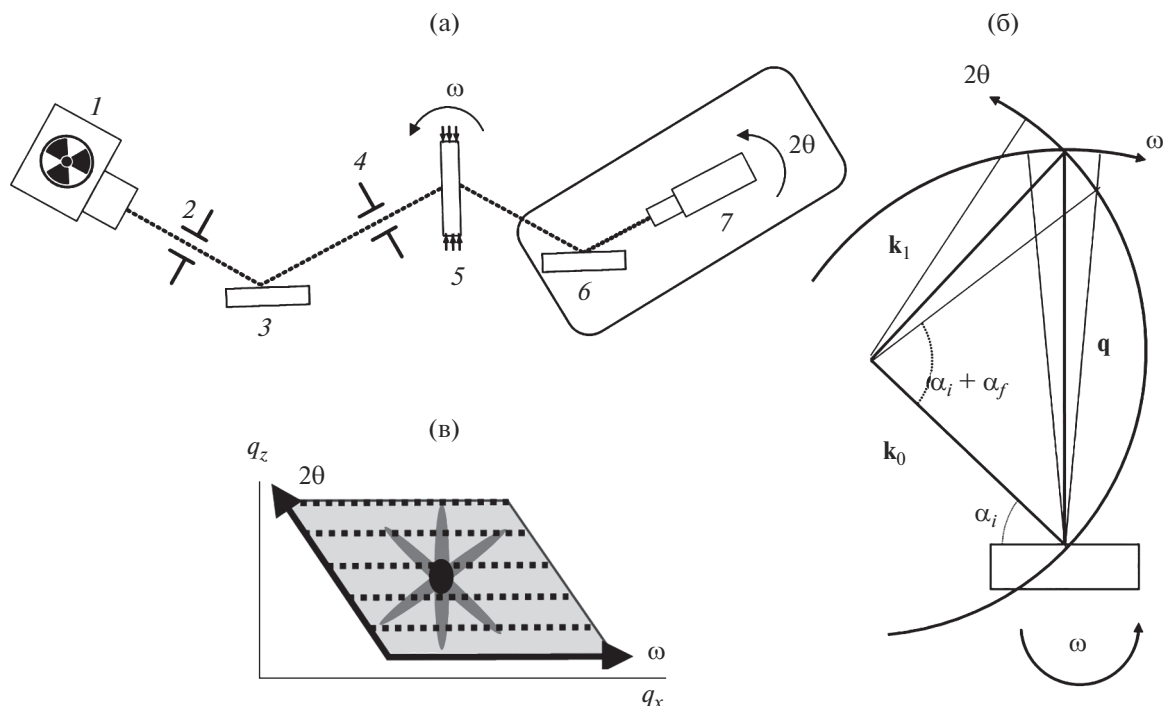


Рис. 1. Регистрация карт обратного пространства с использованием гониометрической системы: а – трехкристальная бездисперсионная схема: 1 – источник рентгеновского излучения, 2, 4 – коллимирующие щели, 3 – кристалл-монокроматор, 5 – образец, 6 – кристалл-анализатор, 7 – детектор; б – порядок ω – 2θ -сканирования узла обратного пространства (α_i – угол падения пучка рентгеновского излучения на образец относительно кристалла-образца, α_f – угол отраженного от образца пучка рентгеновского излучения относительно кристалла-образца); в – карта в масштабе узла обратного пространства, пунктирные линии представляют собой одно сканирование при фиксированной координате.

параллельна q_z , сдвинута относительно точного положения узла обратной решетки на величину поправки на коэффициент преломления), излучению, рассеянному на кристалле-анализаторе и монокроматоре (полосы пересекают полосу динамической дифракции образца под углом Брэгга), а также “гало” диффузного рассеяния, которое возникает из-за рассеяния рентгеновского излучения на точечных дефектах в окрестности узла обратной решетки [1, 3].

В настоящей работе карты обратного пространства измеряли для трех степеней нагрузки на исследуемый образец при статическом механическом одноосном сжатии, аналогичном [13]. Были получены результаты сканирования обратного пространства при помощи АЭРО в трехкристальной рентгенооптической схеме и проведено их сравнение с результатами обычного ω – 2θ -сканирования.

В случае сканирования в трехкристальной рентгенооптической схеме (рис. 1а) данные представляют собой набор сканирований по углу (вращение образца вокруг оси ω) при различных фиксированных значениях угла установки плеча (2θ) с закрепленным на нем кристаллом-анализатором

и детектором. Набор получаемых данных имеет вид сетки, каждая точка которой характеризуется координатами (ω , 2θ) и значением интенсивности рентгеновского излучения, и после обработки данных преобразовывается в карту узла обратного пространства. На рис. 1б представлен алгоритм ω – 2θ -сканирования узла обратной решетки при помощи гониометра. Вектор рассеяния \mathbf{q} , определяемый векторами падающего и отраженного относительно кристалла-образца рентгеновского пучка \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 имеет две составляющие: горизонтальную q_x и вертикальную q_y . Угол между векторами \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 определяется суммой углов падения и отражения рентгеновского пучка относительно образца. Поскольку для обратного и реального пространства углы являются инвариантом, то, вращая образец вокруг оси ω и меняя

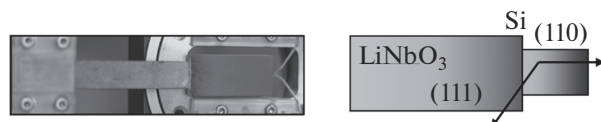


Рис. 2. Фотография и схематичное изображение АЭРО.

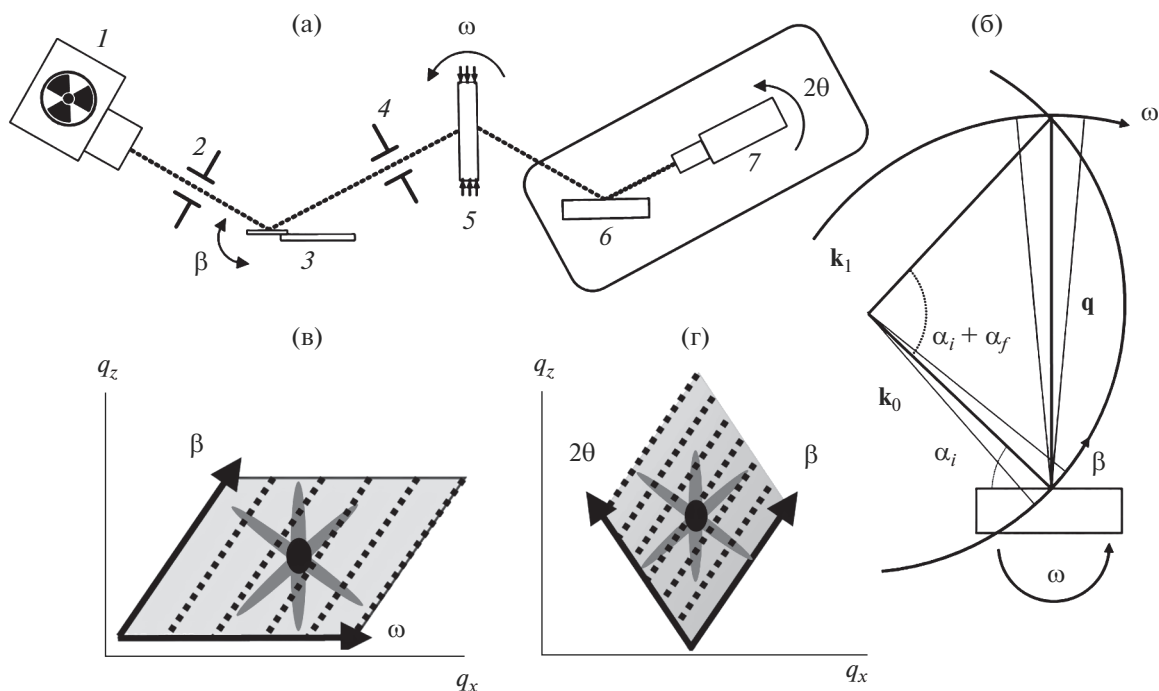


Рис. 3. Регистрация карт обратного пространства с использованием АЭРО: а – трехкристалльная бездисперсионная схема: 1 – источник рентгеновского излучения, 2, 4 – коллимирующие щели, 3 – адаптивный элемент, используемый вместо кристалла-монокроматора, 5 – образец, 6 – кристалл-анализатор, 7 – детектор; б – порядок сканирования обратного пространства; в – β - ω -сканирование в масштабе узла обратного пространства (β – угол, определяемый положением изгибного монокроматора); г – β - 2θ -сканирование в масштабе узла обратного пространства.

угол падения α_i рентгеновского пучка на образец, осуществляют сканирование в небольшой области обратного пространства параллельно q_x . При вращении плеча с кристаллом-анализатором и детектором относительно образца вокруг оси 2θ происходит сканирование обратного пространства в направлении q_z .

Методика регистрации карт обратного пространства с использованием АЭРО

В случае сканирования при помощи АЭРО эксперимент проводился в трехкристалльной рентгенооптической схеме, показанной на рис. 3а. Рентгеновское излучение регистрировали с помощью специальной системы набора данных, которая состоит из многоканального анализатора, регистрирующего интенсивность рентгеновского излучения в зависимости от напряжения, подаваемого на изгибный кристалл электрического сигнала определенной частоты и точечного сцинтилляционного детектора. Прикладывая электрическое поле к АЭРО и таким образом меняя угол падения рентгеновского пучка на образец (вместо поворота образца при помощи гониометра), при серии фиксированных ω положений образца также можно получить карту узла обратного про-

странства по набору точек с координатами (номер канала, ω). При таком способе сканирования угол падения α_i рентгеновского пучка на образец изменяется не только при помощи поворота образца вокруг оси ω , но и при помощи изгибного монокроматора, из-за чего направления сканирования в обратном пространстве заданы по-другому (рис. 3б, 3в).

Таким образом, вид полученных массивов данных будет различаться. В ходе экспериментов также были получены результаты для β - 2θ -сканирования. Такой способ представляет собой комбинацию частей уже описанных типов сканирования (рис. 1г).

Методика калибровки, пересчет данных

Чтобы иметь возможность представить полученные с помощью АЭРО данные в координатах обратного пространства (q_x, q_z), сначала необходимо провести калибровку. Калибровка представляет собой пересчет данных, полученных при помощи многоканального анализатора, из зависимости от номера канала в зависимости от углового положения монокроматора.

Карта обратного пространства соответствует набору КДО, поэтому коэффициент пересчета определяется на основании сравнения двух зарегистрированных последовательно КДО при помощи вращения гониометра и с использованием АЭРО в одинаковых условиях. Каждому каналу соответствует определенное напряжение (т.е. фазы управляющего сигнала), которое можно пересчитать в угловое отклонение, подобрав такое значение коэффициента пересчета, при котором полученные кривые совпадают по своей форме и полуширине. Детально процедура калибровки описана в [13, 15].

Данные, полученные при помощи гониометрического и изгибного сканирований, находятся в разных системах угловых координат. Чтобы иметь возможность сравнить экспериментальные результаты, необходимо перейти к общей системе координат обратного пространства (q_x , q_z). Для перехода от координат $\omega-2\theta$ в случае сканирования с использованием гониометра применяли следующие формулы:

$$k = 2\pi/\lambda,$$

$$q_x = k(\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)),$$

$$q_z = k(\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f)),$$

$$\alpha_i = \omega, \quad \alpha_f = 2\theta - \omega,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, α_i — угол падения пучка рентгеновского излучения на образец относительно кристалла-образца, α_f — угол отраженного от образца пучка рентгеновского излучения относительно кристалла-образца.

В случае использования изгибного элемента сначала необходимо перевести каналы в углы, откалибровав элемент. Для обработки данных, полученных с использованием изгибного рентгенооптического элемента, формулы были модифицированы исходя из геометрии рентгенооптической схемы эксперимента. В случае (β , ω)-сканирования:

$$\alpha_i = \beta + \omega, \quad \alpha_f = \omega,$$

где β — угол, определяемый положением изгибного монохроматора. В случае (β , 2θ)-сканирования:

$$\alpha_i = \beta, \quad \alpha_f = 2\theta.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные при помощи сканирования гониометром (сканирование по ω при фиксированном 2θ) и изгибным монохроматором (при фиксированном 2θ) карты обратного пространства

кристалла кремния представлены на рис. 3в, 3г. Известно, что карты обратного пространства в отличие от КДО позволяют установить происхождение деформаций в кристалле и разделить изменения межплоскостного расстояния и общую мозаичность кристалла. Как показано на рис. 4, с увеличением силы сжатия размеры узла обратного пространства кристалла кремния увеличиваются по координатам q_x и q_y . В данном случае изменение межплоскостного расстояния обусловлено влиянием статической механической нагрузки, а увеличение мозаичности обусловлено изгибом кристаллической пластины. Подробнее это можно оценить по данным, представленным в табл. 1. Можно сделать вывод об идентичности результатов, полученных при помощи гониометра и АЭРО в пределах погрешности. Межплоскостные расстояния были рассчитаны по положению максимума интенсивности рентгеновского излучения. Теоретическое значение межплоскостного расстояния для кремния (111) составляет 3.1355 Å.

Также нужно отметить, что, в отличие от сканирования при помощи гониометрических систем, сканирование при помощи АЭРО позволяет получать более высокое пространственное разрешение из-за специфики использования системы сбора данных на основе многоканального анализатора. Так как весь угловой диапазон сканирования разбивается на количество каналов, можно получить пространственное разрешение на несколько порядков выше, чем возможности самых лучших гониометрических систем, поскольку предельное разрешение ограничено лишь количеством каналов используемого многоканального анализатора. В настоящем эксперименте угловое разрешение (шаг измерения) АЭРО составило 1.698×10^{-5} градусов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован метод измерения карт обратного пространства с использованием изгибного элемента в качестве монохроматора в трехкристальной бездисперсионной рентгенооптической схеме. На примере модельного эксперимента показано, что результаты, полученные в ходе сканирования обратного пространства при помощи гониометра, идентичны результатам, полученным при сканировании изгибным рентгенооптическим элементом.

Разработанный метод исследования, успешно примененный в настоящей работе для монокристалла кремния, подвергнутого механическому сдавливанию, может быть использован как для оперативной диагностики внутренних напряжений, так и для времяразрешающих исследований

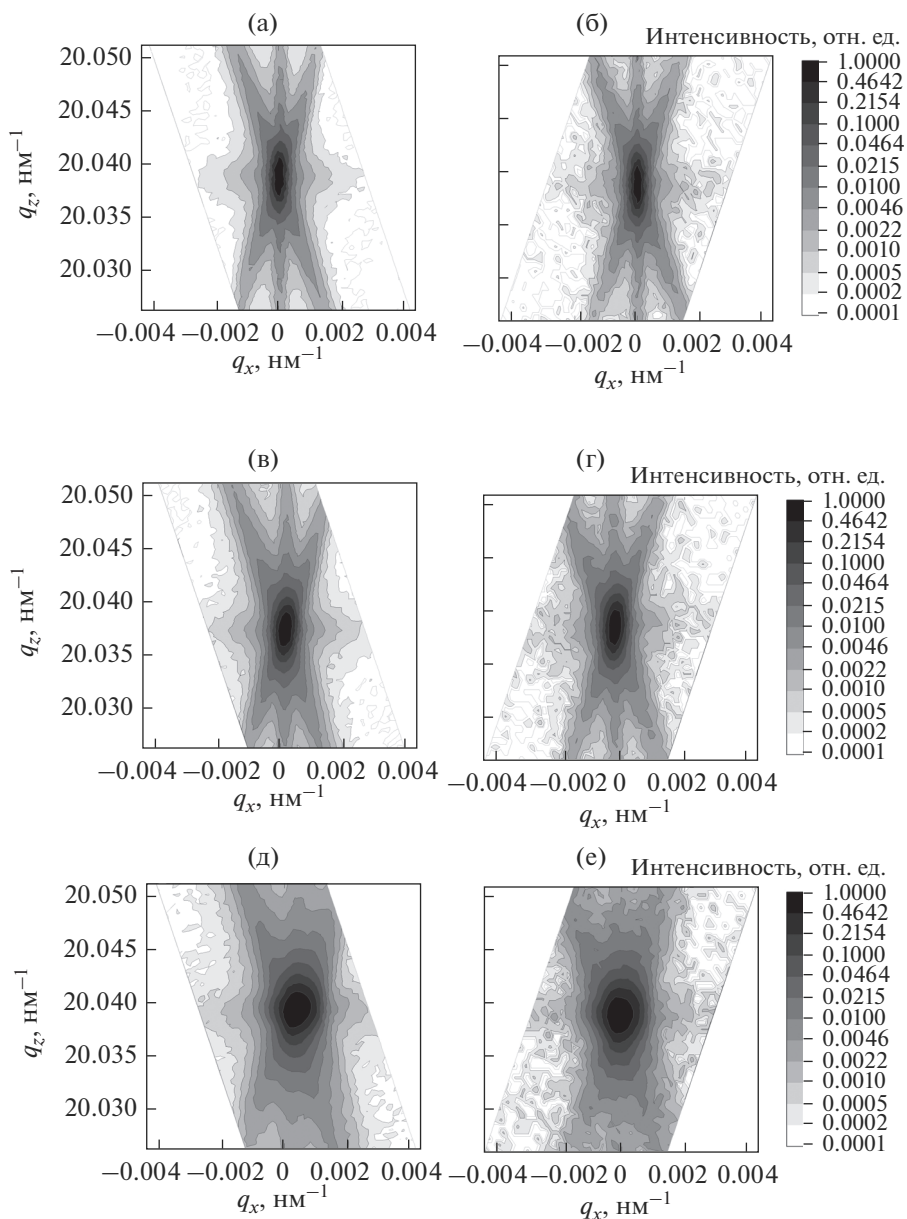


Рис. 4. Карты обратного пространства, полученные с помощью гониометра (а, в, д) и АЭРО (б, г, е): без сжатия (а, б); с умеренным сжатием (в, г); с сильным сжатием (д, е).

Таблица 1. Полуширина на полувисоте вертикального и горизонтального сечений карты обратного пространства в точке максимальной интенсивности и значения межплоскостного расстояния

Степень сжатия	Гониометрическое сканирование			Сканирование адаптивным рентгенооптическим элементом		
	вертикальное сечение, $q_z, 10^5 \text{ nm}^{-1}$	горизонтальное сечение, $q_x, 10^6 \text{ nm}^{-1}$	межплоскостное расстояние, \AA	вертикальное сечение, $q_z, 10^5 \text{ nm}^{-1}$	горизонтальное сечение, $q_x, 10^6 \text{ nm}^{-1}$	межплоскостное расстояние, \AA
Без сжатия	276 ± 6	309 ± 6	3.13496	257 ± 5	225 ± 5	3.13535
Умеренное сжатие	296 ± 6	402 ± 8	3.13563	298 ± 6	375 ± 8	3.13547
Сильное сжатие	328 ± 7	765 ± 15	3.13590	336 ± 7	719 ± 14	3.13558

различных структурных процессов внутри кристаллических материалов. При измерениях с помощью лабораторной рентгеновской трубки время, необходимое для регистрации карты обратного пространства при помощи АЭРО, в 12 раз меньше времени, требуемого для регистрации карты с использованием гониометра при условии одинакового пространственного разрешения. Минимальное время регистрации одной карты с использованием рентгеновской трубки с пространственным разрешением, достаточным для оценки качества кристаллической структуры (1000 каналов для АЭРО и 2 угл. с для кристалл-анализатора), составляло 5 мин. Это время на порядок превосходит возможности традиционных методов, ограничивается относительно небольшой мощностью лабораторного источника рентгеновского излучения и может быть уменьшено на несколько порядков, например, при проведении исследований на источнике синхротронного излучения, отличающегося более высокой интенсивностью пучка. Еще одним способом увеличения временного разрешения метода может быть использование двух АЭРО, установленных как на месте монохроматора, так и на месте кристалл-анализатора, что открывает широкие возможности для времяразрешающих рентгенодифракционных экспериментов в микросекундном диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI-62119X0035) в части подготовки образцов, а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-32-20108 мол_a_вед) и совета по грантам Президента РФ (грант

№ МК-2451.2018.2) в части развития рентгеноакустических методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. Санкт-Петербург: Наука, 2002. 274 с.
2. Holy V., Pietsch U., Baumbach T. High-Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Springer, 1999. 253 p. <https://doi.org/10.1007/BFB0109385>
3. Iida A., Kohr K. // Phys. Stat. Sol. A. V. 51. P. 533.
4. Серегин А.Ю., Просеков П.А., Чуховский Ф.Н. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 521.
5. He B.V. Two-Dimensional X-Ray Diffraction. Wiley, 2009. 426 p.
6. Fewster P.F. // Critical Rev. Solid State Mater. Sci. V. 22. P. 69.
7. Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2016. Т. 59. № 5. С. 728.
8. Blagov A.E., Kulikov A.G., Marchenkov N.V et al. // Experimental Techniques. 2017. V. 41. № 5. P. 517.
9. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1413.
10. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N. // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. P. 536.
11. Патент № 2492283 (РФ). Способ формирования бидоменной структуры в пластинах монокристаллов / НИТУ “МИСиС”. Малинкович М.Д., Антипов В.В., Быков А.С. 2013.
12. Gorfman S., Schmidt O., Ziolkowski M. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 064911.
13. Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 1.
14. А.с. № 463045 (СССР). Рентгеновский спектрометр. / ИКАН. Пинскер З.Г., Ковьев Э.К., Миренский А.В. и др. 1975.
15. Kulikov A.G., Blagov A.E., Marchenkov N.V et al. // Sensors and Actuators. A. 2019. V. 291. P. 68.
16. Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Targonsky A.V. et al. // Sensors and Actuators. A. 2019. V. 293. P. 48.

New Approach for Time-Resolved Reciprocal Space Mapping with Adaptive X-Ray Optics

I. A. Eliovich^{1,2,*}, V. I. Akkuratov^{1,2}, A. V. Targonskii^{1,2}, P. A. Prosekov^{1,2}, A. E. Blagov^{1,2}, Yu. V. Pisarevsky^{1,2}, M. V. Kovalchuk^{1,2}

¹Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

²NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: yan.eliovich@gmail.com

A new approach is proposed for recording reciprocal space mapping near the Bragg reflection using an adaptive bending element of X-ray optics based on a bidomain monolithic crystal of lithium niobate, which is necessary for time-resolved studies of the defective structure of single crystals on laboratory X-ray sources. The proposed method has been tested on a silicon crystal under static uniaxial mechanical loading.

Keywords: X-ray diffraction methods, triple-crystal diffractometry, adaptive X-ray optics, time-resolved studies.

УДК 54-31+541.12.01+546.28+548.2+548.5

КРЕМНИ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АГРЕГАТЫ ХАЛЦЕДОНА

© 2020 г. Р. В. Гайнутдинов^а, В. В. Воронов^б, Е. В. Чернова^б,
В. А. Маслов^б, М. Н. Маякова^б, А. С. Числов^б, И. А. Новиков^с, П. П. Федоров^{б, *}

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
Федерального научного центра “Кристаллография и фотоника РАН”, Москва, 119333 Россия

^бИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

^сНаучно-исследовательский институт глазных болезней, Москва, 19021 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.11.2019 г.

После доработки 30.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Природные образцы экзогенных силицитов исследованы комплексом физических методов (рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическое пропускание). Образцы содержат небольшое количество (~ 1%) воды и состоят из наночастиц халцедона размером 22–68 нм, которые образуют сложную иерархически организованную структуру.

Ключевые слова: кремень, кварц, халцедон, наноминералогия, фотоника.

DOI: 10.31857/S1028096020070080

ВВЕДЕНИЕ

Нанопотонные структуры, обладающие особыми оптическими свойствами, относятся к метаматериалам. 1D, 2D и 3D-фотонные кристаллы характеризуются упорядоченным расположением идентичных элементов, образующих одно-, двух- и трехмерные структуры. Свойства таких материалов определяются упорядоченным ансамблем частиц в целом [1]. В противоположность таким материалам описаны объекты, состоящие из частиц, расположенных неупорядоченным образом. Среды с неупорядоченно расположенными частицами могут состоять из частиц одного размера (фотонное стекло), либо из частиц разного размера (стекло Леви). Оптические свойства фотонных стекол и стекол Леви, в отличие от фотонных кристаллов, определяются индивидуальными свойствами рассеивателей. Эти особенности позволяют реализовывать новые режимы распространения света в неупорядоченных средах. На данных объектах возможна реализация случайной индуцированной генерации (random lasing), что открывает новые возможности по миниатюризации лазерных устройств [2–6].

При синтезе нанопорошков оксидных и фторидных фаз методом соосаждения из водных растворов в ряде случаев были получены необычные объекты: монолитные оптически прозрачные

осадки, состоящие из агломерированных наночастиц и содержащие несколько процентов воды [7–13]. Такие объекты были названы прозрачными компактами. При потере воды прозрачность теряется, но этот процесс частично обратим. Атомно-силовая микроскопия выявила в этих объектах сложную иерархическую организацию наночастиц.

Способность образовывать материалы такого типа, согласно полученным данным, не зависит существенно от природы частиц. Такие прозрачные компакты были получены как для фторидных фаз со структурами флюорита и тисонита (кубическая и тригональная сингонии соответственно), так и для оксидных прекурсоров алюмоиттриевого граната и алюмомагниевого шпинели.

Образование таких материалов является следствием различных процессов ступенчатой агломерации частиц, чрезвычайно характерных для нанотехнологических процессов [14]. Такие процессы, осуществляемые в лабораторных условиях, также распространены в природе.

В поисках природных аналогов мы обратили внимание на аморфные и скрытокристаллические формы кремнезема. Такими объектами являются опалы, а также широко распространенные вариации кварца, относимые к халцедонам, агатам и кремням [15–18]. Характерной их особен-

ностью является наличие мелких кристаллических частиц кремнезема и определенного количества воды. Если для опалов характерно упорядоченное 3D-расположение сферических частиц аморфного кремнезема микронных размеров, то халцедоны, главным образом, характеризуются отсутствием дальнего порядка (при наличии ближнего) в расположении кристаллических частиц при меньшем содержании воды.

Детальное исследование иерархической структуры и свойств образца “черного кремня” было предпринято недавно [19].

Целью данной работы является исследование физико-химических характеристик серии образцов природных экзогенных силицитов (халцедонов и кремней) и особенностей их строения с целью выяснения их сходства с материалами, синтезированными в лаборатории.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из природных объектов, представленных в табл. 1, были изготовлены полированные пластинки толщиной 0.8 мм, а также геологические шлифы. В некоторых случаях для получения рентгенограмм применялось измельчение образцов в сапфировой ступке. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advanced (облучение CuK_α). Полученные данные были обработаны программным комплексом TOPAS. Размеры области когерентного рассеяния оценивались по уравнению Селякова–Шерера: $D = 0.9\lambda/B\cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, B – интегральная ширина пика, θ – угол отражения пика.

Рельеф поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на свежих сколах с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в контактном режиме. При этом использовались кремниевые кантилеверы HA_C (TipNano, Эстония), которые характеризуются следующими параметрами: резонансная частота $f \sim 37$ кГц, радиус острия $R \sim 10$ нм и константа жесткости $k \sim 0.65$ Н/м. Все эксперименты по исследованию поверхности образцов проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс 5 ISO (100), влажность составляла 40 ± 1 отн. %, температура – $24^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$).

Морфологию объектов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался низковакуумный сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO LS10 (Zeiss, Германия), ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток электронного зонда – 110 пА (катод LaB_6). Изображения формировались с по-

мощью детектора обратнорассеянных электронов (BSE) и детектора вторичных электронов (SE). Для увеличения контрастности поверхность образца была напылена токопроводящим слоем Au–Pd.

С целью оптической характеристики образцов использовали петрографические тонкие срезы и микроскоп POLAM L-213 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Спектры оптического пропускания были получены на спектрофотометре Cary 5000 (Varian). Микротвердость образцов определяли с помощью твердомера PRECIDUR DM-8 при нагрузке 50 г. Приведенная погрешность соответствует 95%-вероятности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были использованы образцы с различных местонахождений (табл. 1), которые имели разную окраску и объем в несколько кубических сантиметров. Фотографии ряда образцов представлены на рис. 1. Все образцы были плотные монолитные, за исключением образца № 2, в центральной части которого имеются каверны, характерные для процесса синерезиса (рис. 1). Вся конкреция покрыта белой коркой, внутри нее цвет меняется от темно-коричневого до белого. Имеются прорастания черных дендритов, которые по данным микроанализа, отвечают силикату железа с примесью Mn и Mg. На внутренней поверхности каверн присутствуют микрокристаллы барита.

Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. Для сравнения приведены также характеристики образца, исследованного в работе [19] (образец № 6).

Типичная рентгенограмма, полученная с монолитной пластины, показана на рис. 2. Отметим, что рентгенограммы порошка, полученные после измельчения в сапфировой ступке, не претерпевали изменения. В том числе не менялись относительные интенсивности пиков.

Дифракционные картины образцов во всех случаях соответствуют хорошо известной структуре альфа-кварца (гексагональная система, $a = 4.913$, $c = 5.405$ Å). Очень слабые отражения около 20–30 градусов (рис. 2) можно объяснить примесью редкой модификации кремнезема, известной как могоанит (JCPDS card 079-2403) [18].

Существенным обстоятельством является то, что интенсивности дифракционных рефлексов, исследованных образцов, отличались от стандартных данных для альфа-кварца. Наблюдается влияние текстуры, причем в соответствии с известными критериями диоксид кремния, из которого состоит исследуемые образцы, следует характеризовать как халцедон. Интенсивность отражения (110) на рентгенограммах кварца выше

Таблица 1. Свойства и характеристики исследованных образцов

№ образца	Происхождение	Цвет	Фаза	I_{110}/I_{102}	I_{102}/I_{111}	$D(50\ 2\Theta)$, нм	$D(60\ 2\Theta)$, нм	Пропускание, %	Потеря массы, %	Микротверд. кг/мм ²
1	Подмосковье	Полихромный	α -кварц + моганит +?	0.61	4.1	29	24	50	—	977 ± 17
2	Казахстан	Бежевый	α -кварц + моганит +?	0.61	3.8	28	22	33	—	980 ± 15 (кор.) 1007 ± 63 (черн.) 521 ± 137 (бел.)
3	Приморье	Дымчатый	α -кварц +?	0.42	5.0	32	25	77	—	
4	Подмосковье	Коричневый	α -кварц	1.03	2.6	58	45	17	0.8 (порошок)	1073 ± 28
5	Люнебург, Германия	Серый	α -кварц + моганит +?	0.79	3.0	33	28	28	1.6 (монокристалл) 2.0 (порошок)	1029 ± 24
6	Таруса	Черный	α -кварц + моганит +?	0.62	4.0	31	24	27	0.98 (стал белым)	1044 ± 19
7	Подмосковье	Рыжий	α -кварц +?	0.92	2.65	38	30	14	0.81 (стал красно-черн.)	1004 ± 20
8	Подмосковье	Коричневый	α -кварц	0.79	2.8	67	60	21	0.63	1005 ± 27
9	Люнебург, Германия	Серый	α -кварц + моганит +?	0.43	5.75	31	18	55	—	1068 ± 33
10	Руза	Серо-белый	α -кварц	0.79	2.9	68	60	22	—	1070 ± 36
11	Синтезированный $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$	Бесцветный, полупрозрачный	Образец сравнения							

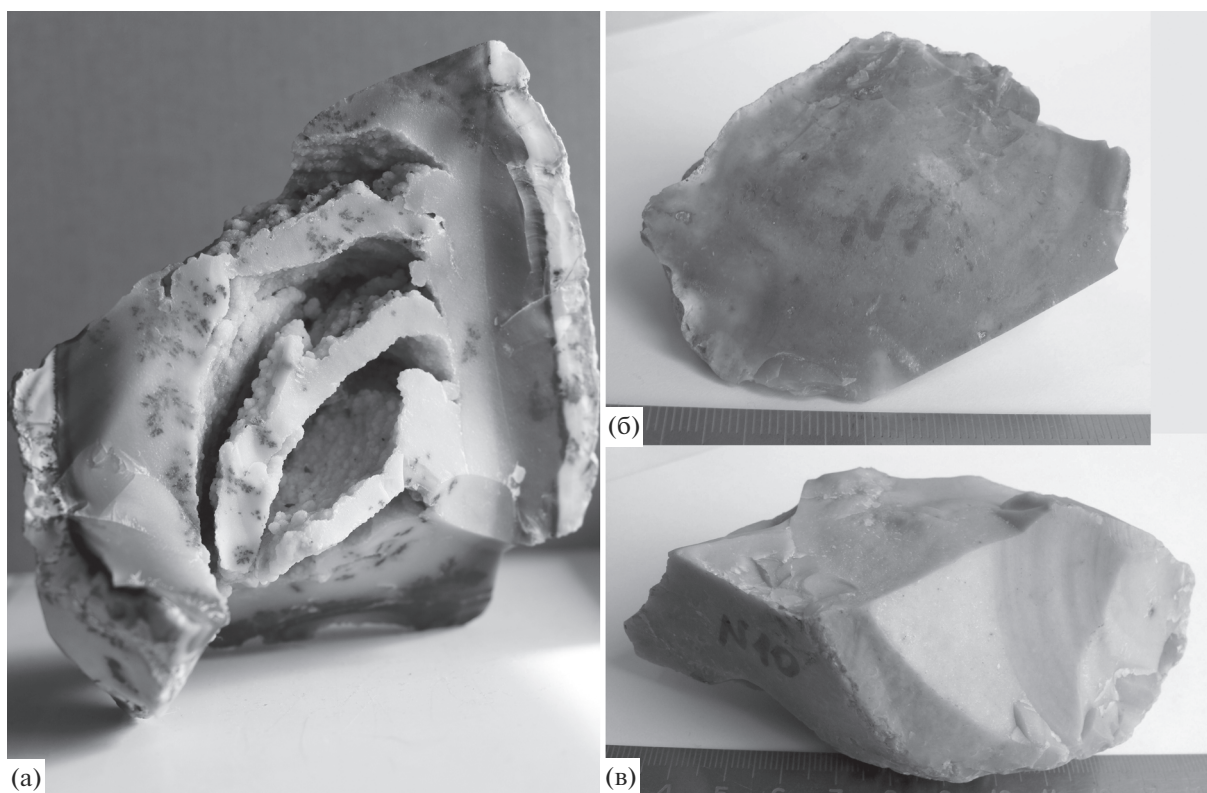


Рис. 1. Фотографии образцов: а – № 2, б – № 7, в – № 10 (см. табл. 1).

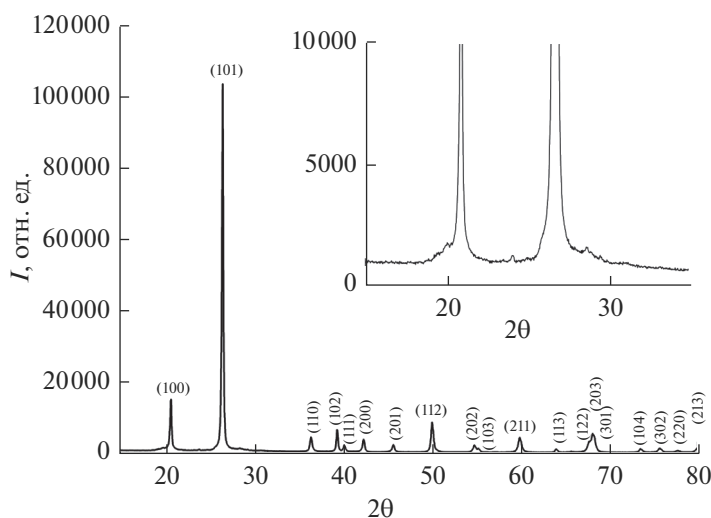


Рис. 2. Рентгенограмма полированной пластины из образца № 6.

интенсивности отражения (102), на рентгенограммах халцедона соотношения обратные. На рентгенограммах кварца интенсивность отражения (102) превышает интенсивность отражения (111) в 1.6–2.1 раза, на рентгенограммах халцедона в 3.5–5.2 раза [18]. Отношения интенсивностей I_{110}/I_{102} и I_{102}/I_{111} исследованных образцов

приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что минералы, образующие образцы № 4 и № 7, по-видимому, представляют собой переходные формы между кварцем и типичными халцедонами.

Линии на рентгенограммах уширены. Размеры областей когерентного рассеяния D , оцененные с

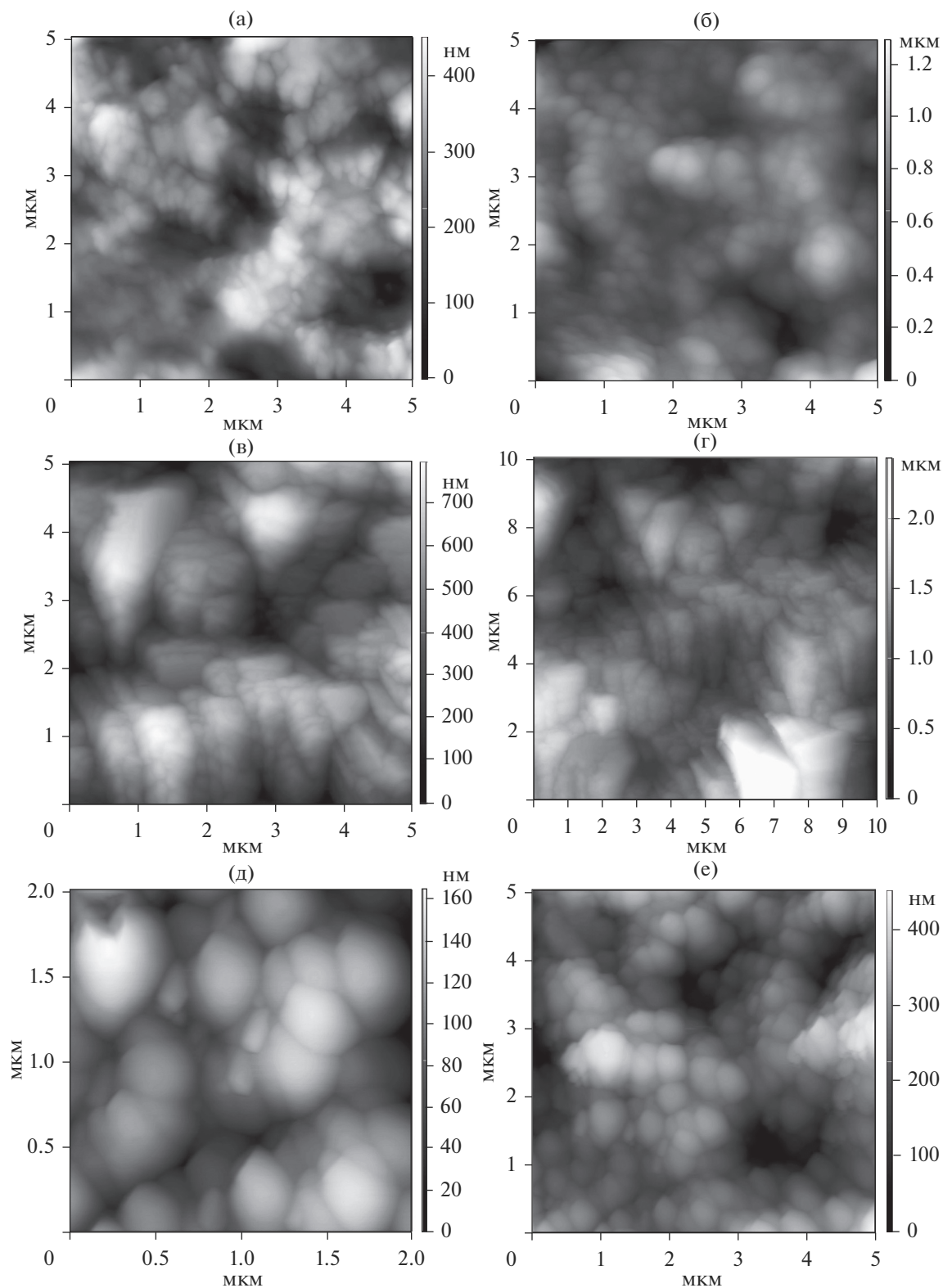


Рис. 3. АСМ-изображения исследованных образцов: а – № 1, б – № 2, в, г – № 3, д, е, ж – № 4, з – № 5, и – № 6, к – № 7.

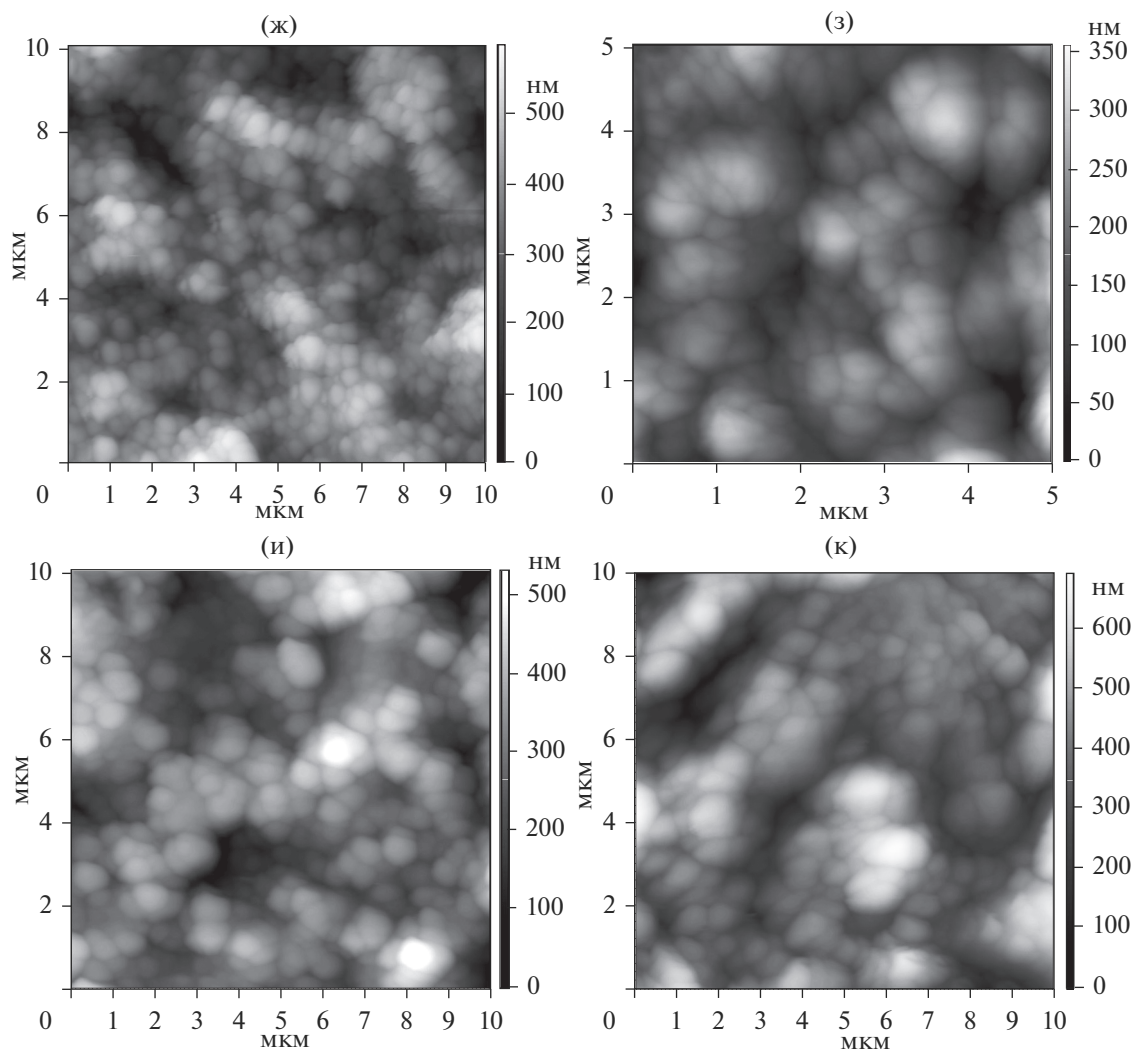


Рис. 3. Окончание

использованием данных для линий (112) и (211), варьировали от 22 до 68 нм (табл. 1).

Изображения свежих поверхностей сколов, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, представлены на рис. 3. Они свидетельствуют о наличии частиц округлой формы, которые образуют трехмерный каркас. Средний размер частиц слегка варьируется от образца к образцу, изменяясь в примерно от 0.25 до 0.7 мкм. Исключением является образец № 3, в котором соответствующие частицы имеют заостренную форму.

Также просматриваются полости (каналы сечением 1–2 микрона) в телах всех исследованных образцов (рис. 3).

На рис. 4 представлены изображения, полученные методом РЭМ, а на рис. 5 – изображения, полученные в оптическом микроскопе в скрещенных николях. На рис. 4 просматриваются

структуры в форме переплетающихся жгутов, с сечением порядка 1–2 мкм. Оптически им соответствуют области с контрастной картиной интерференции (черно-белые области на рис. 5). Они характеризуются типичным размером того же порядка и соответствуют зонам агрегата с различной кристаллографической ориентацией индивидов, что подтверждается закономерным просветлением и погасанием этих зон при вращении образца относительно плоскости поляризации.

Анализ приведенных выше данных рентгенофазового анализа, атомно-силовой, растровой электронной и оптической микроскопии позволил сделать вывод о том, что структура исследованных силицитов имеет несколько иерархических уровней организации. Наночастицы размером около 40 нм образуют округлые агломераты диаметром порядка 500 нм, содержащие 5000–10000 мелких частиц. В свою очередь, вторичные агломераты размером 500 нм образуют каркас,

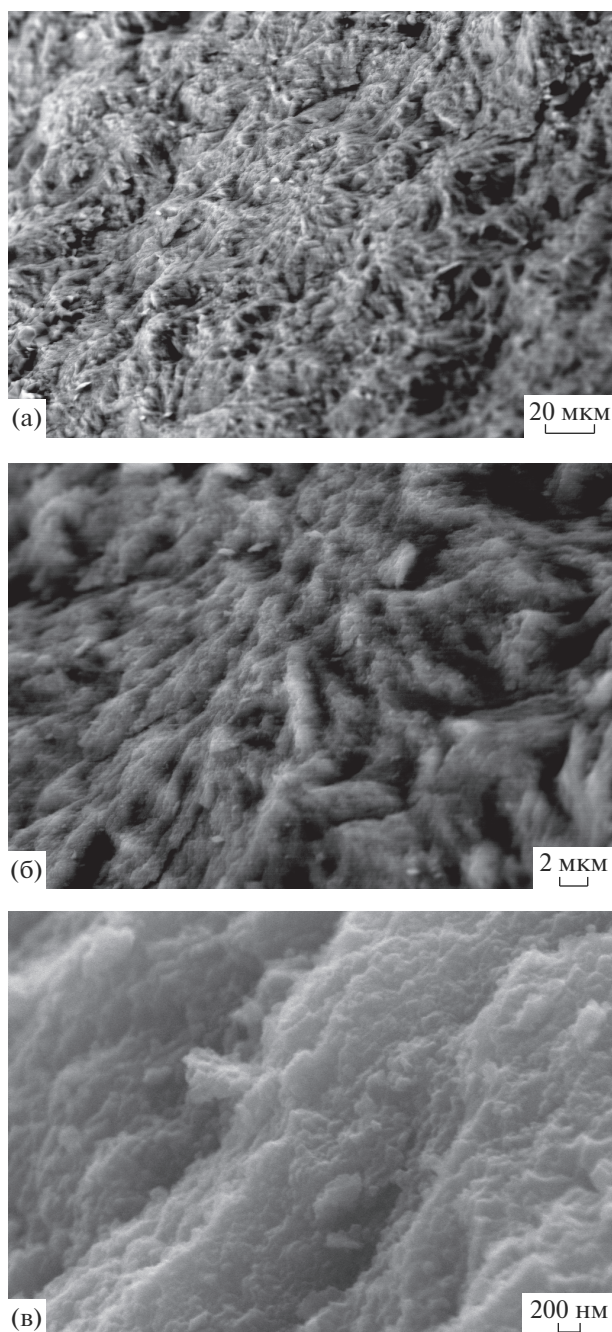


Рис. 4. РЭМ-изображение образца № 4 в различных масштабах: а – 20 мкм, б – 2 мкм, в – 200 нм.

легко видимый на рис. 5. Сравнение рис. 3 и 5 показывает, что слияние вторичных агломератов имело ориентированный кристаллографический характер. Весь объем образца, показанного на рис. 4, состоит из переплетенных разветвленных кристаллических сростков.

Несмотря на окраску, исследованные образцы прозрачны в тонких слоях, что позволяет снять оптические спектры их пропускания (рис. 6). Ок-

но прозрачности лежит в пределах 0.25–2.75 мкм. В табл. 1 приведены максимальные величины пропускания.

Спектры пропускания образцов показали полосы поглощения на длинах волн около 1420, 1920 и 2250 нм. Поглощение при длине волны от 2180 до 2380 нм может быть интерпретировано как комбинированный эффект колебаний силанольной группы (Si–OH) и силоксана (Si–O–Si). Поглощение от 1900 до 2060 нм связано с деформационными колебаниями OH-групп в молекулярной воде. Поглощение в области 1420 нм является обертоном колебательных мод OH [20]. На рис. 6. приведен для сравнения спектр пропускания компакта гидратированного фторида $Ba_4Yb_3F_{17}$, синтезированного по методике [10, 12]. В спектре присутствуют линии поглощения, связанные с наличием воды, а также полосы 920–980 нм, отвечающие электронным переходам иона Yb^{3+} .

Нагрев образцов кремния на воздухе при 1000°C приводил к их обесцвечиванию и незначительной потере массы (табл. 1). Очевидно, это связано с удалением воды, а для образца № 6 – углеродной микропримеси [19].

Как мы уже упоминали выше, кремний – это композиционный материал со сложной иерархической структурой. Последнее полностью согласуется с литературными данными: “В шлифах устанавливается структура по крайней мере двух уровней. Относительно более крупная – микрогранобластовая: зерна кварца или упорядоченные агрегаты халцедона размером 0.05–0.001 мм и меньше соединены конформно, плотно заполняют пространство, имеют лапчатую, амёбовидную форму. Халцедоновые “зернышки” – не монокристаллы, и они угасают не сразу, как кварц, а узковолнисто, часто вееро- и крестообразно. Следовательно, они являются агрегатами тончайших, не видимых в световом микроскопе волокон (по размеру они коллоидальные), расположенных упорядоченно, субпараллельно, т.е. радиально [17].” Наши данные дополняют вышеприведенные наблюдения новыми результатами на наноуровне, полученными в первую очередь методом атомно-силовой микроскопии.

Изученные образцы натурального кремния имеют структуру, сходную с лабораторно синтезированными компактами различного химического состава, приготовленными в виде нанопорошков [7–13]. Трехмерные изображения АСМ свидетельствуют о наличии рыхлой с множеством каналов поверхности и о наличии, по всей вероятности, такой же структуры внутри объема образцов. При этом размер областей когерентного рассеяния, который можно сопоставить с величиной первичных наночастиц, достаточно близок (для фторидных наночастиц $D = 25 \pm 5$ [12]). Однако размер округлых агломератов, выявляемый

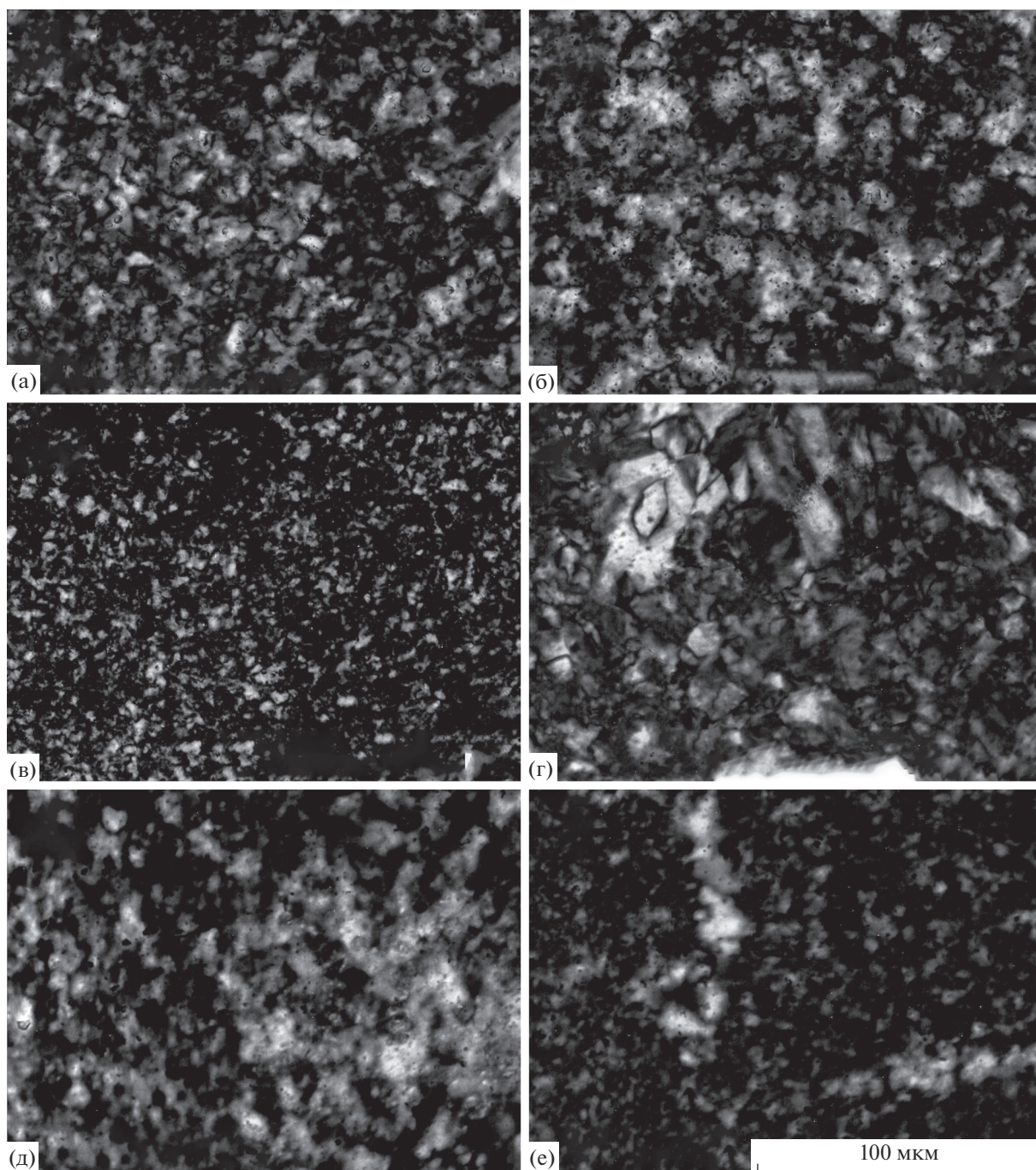


Рис. 5. Оптические изображения в скрещенных николях. Образцы: а – № 1, б – № 2, в – № 4, г – № 5, д – № 6, е – № 10.

методом АСМ, в случае лабораторных компактов составляет около 100 нм, что существенно меньше, чем для исследованных в данной работе образцов кремней (рис. 3). Для обоих классов объектов частицы, образующие каркас, не ограничены.

По-видимому, единство строения как природных, так и искусственных объектов, определяется подобностью процессов агломерации, происхо-

дящих при осаждении коллоидных наночастиц из раствора под действием силы тяжести.

Твердость кремней значительно выше, а содержание воды в них существенно меньше, по сравнению с лабораторно синтезированными компактами. Ключевым моментом является различное время созревания искусственных и натуральных образцов.

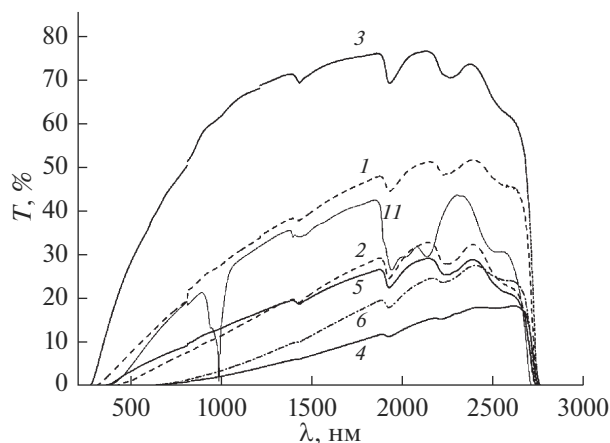


Рис. 6. Спектры пропускания полированных пластинок кремния (толщина 1 мм) и образца сравнения № 1, 2, 3, 5, 4, 6, 11 – номера образцов в табл. 1.

Исследованные образцы природных экзогенных силицитов следует отнести к объектам наноминералогии [21, 22].

Оптическая прозрачность объектов позволяет надеяться на создание на их основе нового типа оптических материалов.

Кроме того, благодаря пористой структуре исследованных образцов появляется возможность использования силицитов в качестве нанореакторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования природных образцов силицитов комплексом физических методов (рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическое пропускание) показали, что образцы содержат небольшое количество (~1%) воды и состоят из наночастиц халцедона размером 22–68 нм, которые образуют сложную иерархически организованную структуру.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность В.Н. Кузину за изготовление полированных пластинок, Э.М. Спиридонову и М.Е. Генералову – за обсуждение результатов, Л.Д. Исхаковой – за проведение микроанализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дифракционная нанофотоника. Под ред. Сойфера В.А. М.: Физматлит, 2011. 680 с.
2. Optical Properties of Photonic Structure: Interplay of Order Disorder. Ed. Limonov M.F., De La Rue R.M. CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN 978-1-4398-7191-1. 514 p.
3. Летохов В.С. // ЖТФ. 1967. Т. 53. Вып. 4(10). С. 1442.
4. Wiersma D. // Nature. 2000. V. 406. P. 132.
5. García P.D., Sapienza R., López C. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 12.
6. Fernandez J., Azkargorta J., Iparraguirre I., Balda R. // Proc. SPIE. 2017. V. 10100. P. 1010007.
7. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 364.
8. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536.
9. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Осико В.В. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С. 988.
10. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604.
11. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al. // Mat. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1794.
12. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1242.
13. Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 6. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.017>
14. Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204.
15. Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.
16. Здорик Т.Б. // Природа. 1990. № 10. С. 40.
17. Фролов В.Т. Литология. Книга 1. М.: Изд. МГУ, 1992. 336 с.
18. Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Yanakieva D.Ya. et al. Agates in Metavolcanics. Geological Conditions, Parameters and Time of Transformation of Volcanites into Mandelites with Agates. Ed. Panchenko V.Ya. “MOLNET” Спец. Выпуск журнала “Вестник РФФИ”. Moscow, 2014. 72 с.
19. Fedorov P.P., Maslov V.A., Voronov V.V. et al. // Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 603. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-603-608>
20. Anderson J.H., Wickersheim K.A. // Surface Science. 1964. V. 2. P. 252.
21. Седлецкий И.Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. М.-Л. Изд. АН СССР, 1945. 114 с.
22. Юшкин Н.П., Асхабов А.М. Наноминералогия: ультра- и микродисперсное состояние минералов. СПб.: Наука, 2005. 581 с.

Flintstones as Nanostructured Chalcedons

**R. V. Gaynutdinov¹, V. V. Voronov², E. V. Chernova², V. A. Maslov², M. N. Mayakova²,
A. S. Chislov², I. A. Novikov³, P. P. Fedorov², ***

¹*Crystallography and Photonics Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

³*Research Institute of Eye Diseases, Moscow, 119021 Russia*

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

Natural samples of exogenous silicites investigated a combination of physical methods (X-ray phase analysis, atomic force microscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy, optical transmission). The samples contain a small amount (~1%) of water and consist of chalcedony nanoparticles with a size of 22–68 nm, which form a complex hierarchically organized structure.

Keywords: flint, quartz, chalcedony, nanomineralogy, photonics.

УДК 539.23

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО УПРУГО-НАПРЯЖЕННЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ AlGaInSbBi, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ InSb

© 2020 г. Д. Л. Алфимова^а, М. Л. Лунина^а, Л. С. Лунина^{а, б, *},
О. С. Пашенко^а, А. С. Пашенко^а, А. Н. Яценко^б

^аФедеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^бЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Исследовано влияние висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb в поле температурного градиента. Выявлены оптимальные параметры процесса выращивания эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi(InSb), при которых слои имели высокое структурное совершенство и минимальную шероховатость: $0.05 < x_{\text{Bi}}^s < 0.2$ мол. дол., градиент температуры $10 \leq G \leq 30$ К/см, толщины жидкой зоны $60 \leq l \leq 100$ мкм, температурный интервал $623 \leq T \leq 823$ К.

Ключевые слова: эпитаксиальные слои AlGaInSbBi, антимонид индия, градиент температуры, упругие напряжения, висмут, период кристаллической решетки, кривая дифракционного отражения, шероховатость, поверхность, структурное совершенство.

DOI: 10.31857/S1028096020080038

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений A^3B^5 , содержащие висмут, представляют интерес в качестве материалов для фотоприемных и излучательных устройств, работающих в видимом и ИК-диапазонах спектра [1, 2]. К таким материалам, в частности, относятся твердые растворы AlGaInSbBi. Применение гетероструктур на основе твердых растворов AlGaInSbBi для фотоприемников ИК-диапазона предъявляет повышенные требования к их структурному совершенству. Использование в гетероструктурах изовалентных компонентов, активно влияющих на зонную структуру эпитаксиальных слоев, таких как висмут, открывает широкие возможности в управлении спектром люминесценции, и структурным совершенством [3–5]. Введение висмута в кристаллическую решетку позволяет добиться частичного уменьшения несогласования периодов решеток эпитаксиального слоя и подложки, а также уменьшить ширину запрещенной зоны [6–8]. С другой стороны, его введение способствует возрастанию внутренних

напряжений, отвечающих за протяженность области существования твердых растворов [9].

Целью настоящей работы является исследование влияния висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание висмутосодержащих гетероструктур проводили методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) в закрытой системе в потоке водорода, очищенного в процессе диффузии через палладий [1]. В качестве жидкой зоны использовали расплавы из чистых элементов: Sb(СУ-000), In(ИН-000), Ga(ГЛ-000), Bi(БИ-000), Al(АЛ-000). Расчет навесок проводился по методике, описанной нами ранее [2], с учетом молярных масс элементарных компонентов. Все материалы кроме галлия, подвергались химической обработке в смеси $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), промывки в дистиллированной воде и сушке в термостате при температуре 333–343 К.

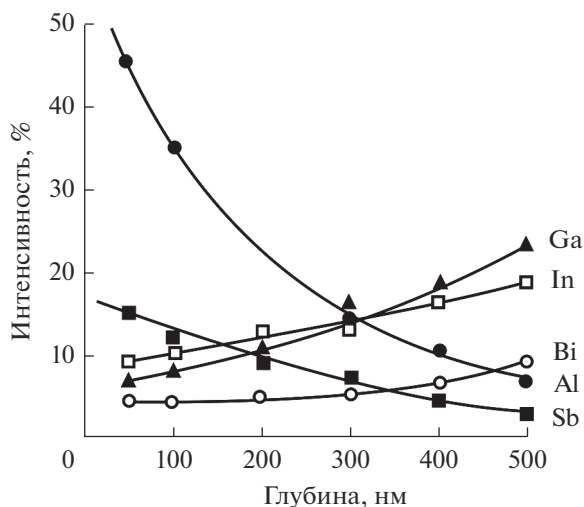


Рис. 1. Профиль распределения элементов по глубине эпитаксиального слоя AlGaInSbBi.

В качестве подложек для выращивания эпитаксиальных слоев AlInGaBiSb использовали монокристаллические пластины InSb, ориентированные в кристаллографических плоскостях (100) с точностью не хуже $10'$. Плотность дислокаций в подложке не превышала $5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$. Перед процессом эпитаксии подложки InSb обрабатывали по следующей методике:

- обезжиривание этиловым спиртом ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);
- обработка в травителе (смесь 20% водного раствора винной кислоты, перекиси водорода и плавиковой кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} = 25 : 12 : 1$ в течение 1.5–3 мин);
- промывки в дистиллированной воде;
- сушки в термостате при температуре 333 К.

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялась методом регистрации рентгеновской дифракции. Съёмка кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилась на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием CuK_α -излучения. Помимо измерения Δa , определяли и анализировали полуширины КДО от эпитаксиального слоя и подложки. Учитывалась также форма дифракционных кривых и наличие (отсутствие) интерференционных максимумов, несущих информацию о качестве поверхности слоя и планарности границы раздела слой/подложка.

Составы полученных твердых растворов определяли на рентгеновском микрозондовом анализаторе Camebax при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе первичного пучка 0.1–1.0 мкА. Погрешность измерений составляла $\pm 0.01\%$ для тя-

желых элементов (с атомным номером более 25) и $\pm 0.1\%$ для легких элементов (Р) и при содержании элемента в образце в количестве 0.1 мол. доли.

Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3 с энергоанализатором типа “цилиндрическое зеркало”. Энергетическое разрешение, измеренное по пику упруго отраженных электронов, составляло 0.25%. Измерения проводили при ускоряющем напряжении электронной пушки 3 кВ и токе пучка 3 мкА, при этом диаметр пучка составлял 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при измерениях 10^{-7} Па.

Исследования упругих напряжений в эпитаксиальных слоях AlInGaBiSb проводились на основе стандартного поляризационно-оптического метода. Использовался инфракрасный микроскоп МИК-11 с электронно-оптическим преобразователем ЭОП-4 в поляризованном свете.

Шероховатость измеряли в полуконтактном режиме в сканирующем зондовом микроскопе Solver HV. Для измерения использовали кантилевер с вольфрамовым зондом. Проводилось сканирование трех различных участков образца. Шероховатость поверхности характеризовали средним арифметическим отклонением профиля R_a и высотой неровностей R_z по десяти точкам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты оже-анализа эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi показали, что на поверхности присутствуют все компоненты (рис. 1). До глубины 500 нм наблюдается быстрое убывание концентрации алюминия по всему объему. Концентрации In и Ga постепенно возрастают, так как они замещают атомы Al. Аналогичное поведение висмута и сурьмы. Следовательно, подбором концентраций компонентов в жидкой фазе можно регулировать состав твердого раствора AlGaInSbBi.

Результаты исследования морфологии поверхности эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi показали, что она имеет шероховатость, которая зависит от параметров процесса выращивания и концентрации висмута. Висмут образует твердый раствор замещения в подрешетке сурьмы, деформируя решетку по типу растяжения [1]. На рис. 2 представлена зависимость несоответствия параметров решеток между слоем и подложкой от концентрации висмута. При увеличении концентрации висмута растет несоответствие периодов решеток, что ведет к увеличению внутренних напряжений. Кроме того, атомы висмута могут внедряться в междоузлия, образуя антиструктурные дефекты Bi_{In} и Bi_{Ga} , что приводит к изгибу гетероструктуры AlGaInSbBi в сторону кристаллизующегося слоя. Поэтому с ростом концентрации висмута в эпитаксиальном слое также увеличива-

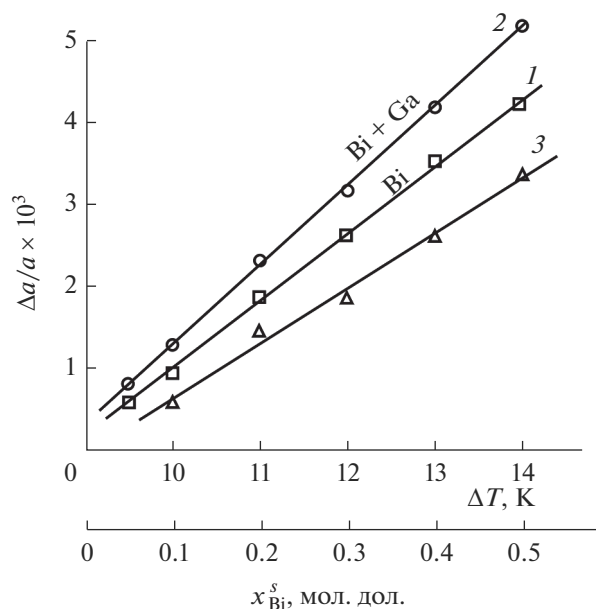


Рис. 2. Зависимость рассогласования периодов решеток подложки и эпитаксиального слоя твердого раствора от концентрации висмута: 1 – AlInSbBi(InSb), 2 – AlGaInSbBi(InSb) и от величин начального переохлаждения раствора-расплава (кривая 3) при $T = 713$ К.

ются шероховатость поверхности слоя (рис. 3) и напряженное состояние гетероструктуры.

Исследование структурного совершенства и полуширины КДО на половине высоты $V_{H/2}''$ для эпитаксиального слоя AlGaInSbBi сравнимы, только при малых концентрациях Bi ($x < 0.2$ мол. дол.) (рис. 4). С увеличением концентрации висмута уменьшается интенсивность и увеличивается полуширина $V_{H/2}''$ пиков КДО, что связано с ростом несоответствия периодов решеток слоя и подложки (рис. 2, кривые 1, 2). Ширина КДО на половине высоты подложки InSb, приготовленной стандартным образом (полированной с обеих сторон и выдержанной в травителе) составляет ~ 20 угл. с. Помимо изменения $\Delta a/a$, определялись и анализировались полуширины основных дифракционных пиков от эпитаксиального слоя и подложки. Дифракционные кривые для гетероструктур AlGaInSbBi(InSb) показаны на рис. 4. Узкий пик (кривая 1) КДО, угловое положение которого соответствует нулю на шкале (θ), отвечает отражению от подложки InSb (100), более широких отраженных от эпитаксиальных слоев (кривые 2–4). Следует заметить, что интенсивность пиков КДО на половине высоты $V_{H/2}''$ меньше подложки. По мере увеличения концентрации висмута в слое интенсивность уменьшается, а $V_{H/2}''$ увеличивается.

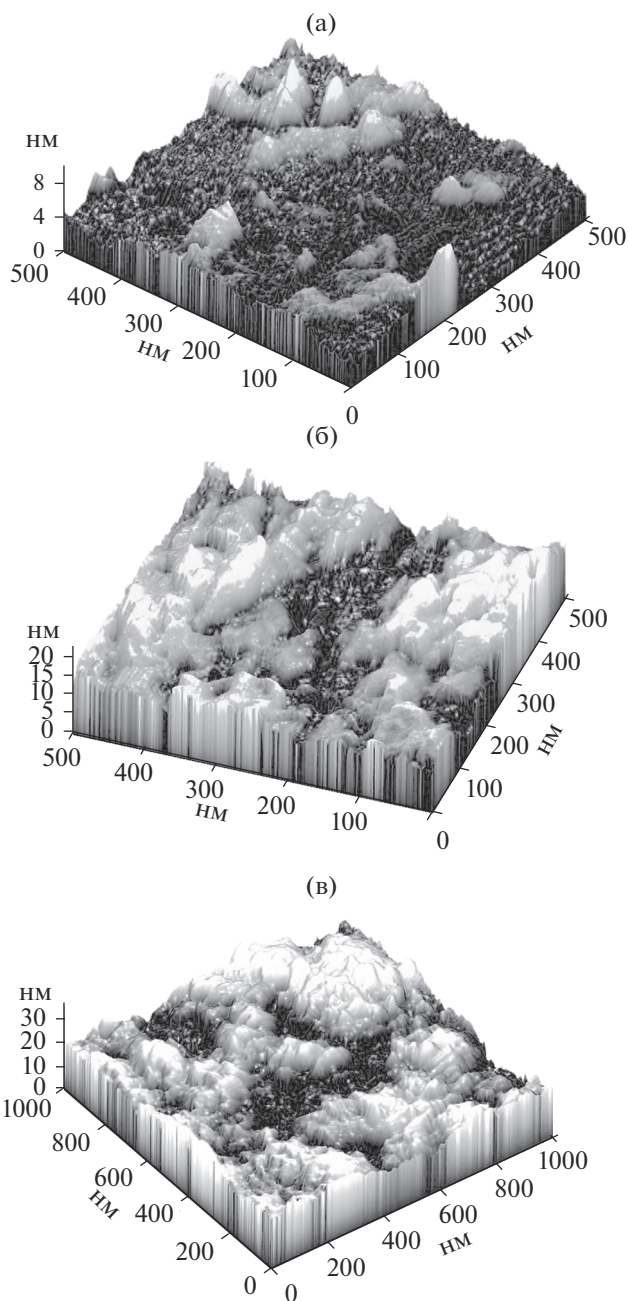


Рис. 3. Трехмерная морфология поверхности (АСМ-изображение) эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi(InSb), полученных при $T = 713$ К и различных концентрациях Bi: а – 0.05; б – 0.2; с = 0.4 мол. дол.

Структурное совершенство гетероструктур AlGaInSbBi/InSb зависит от параметров процесса: толщины “жидкой” зоны l , температуры T и ее градиента G . Результаты исследований зависимости $V_{H/2}''$ от толщины жидкой зоны (рис. 5, кривые 5, 6) показали, что для тонких зон ($l < 40$ мкм) наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi. Это связано с

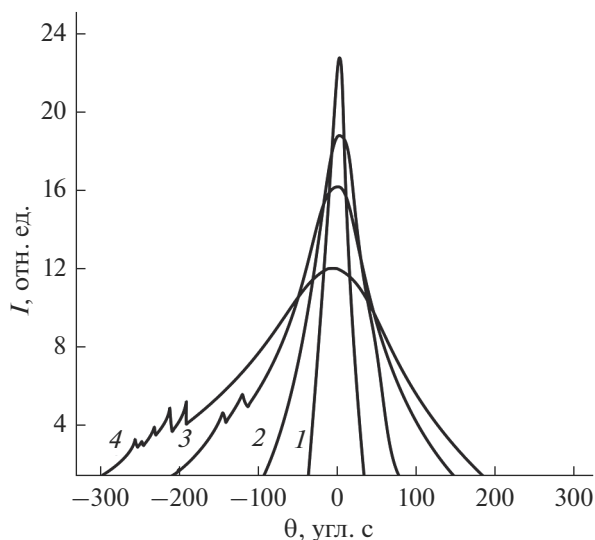


Рис. 4. Дифракционные кривые отражения S : 1 – подложка InSb, гетероструктуры AlGaInSbBi/InSb при различных концентрациях Bi: 2 – $x_{Bi} = 0.05$ мол. дол.; 3 – $x_{Bi} = 0.3$ мол. дол.; 4 – $x_{Bi} = 0.5$ мол. дол.

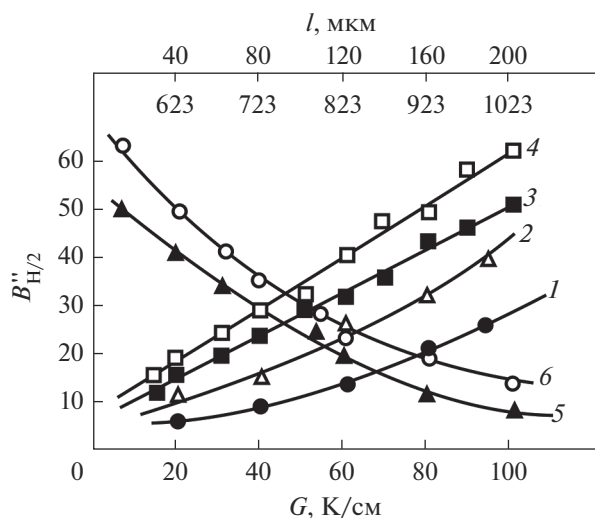


Рис. 5. Зависимость ширины спектра КДО на половине высоты $B''_{H/2}$ для гетероструктур AlGaInSbBi/InSb от температуры (кривые 1, 2), градиента температуры (кривые 3, 4) и толщины в жидкой зоне (кривые 5, 6) для различных концентраций висмута: $x_{Bi} = 0.1$ мол. дол. (кривые 1, 3, 5) и $x_{Bi} = 0.4$ мол. дол. (кривые 2, 4, 6).

тем, что для тонких зон не происходит однородное смачивание подложки раствором, нарушается стабильность фронта кристаллизации из-за частичного разрыва жидкой фазы. Для толщин зон $l > 80$ мкм наблюдается наименьшее значение $B''_{H/2}$ и шероховатостей R_a и $R_z < 10$ нм.

Результаты измерений полуширины КДО эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb при различных температурах и градиентах температуры, представлены на рис. 5 кривые 1–4. Видно, что с увеличением температуры и ее градиента совершенство слоев ухудшается. Полуширина КДО эпитаксиальных слоев достигает значительных величин: $\sim 60''$ при $G = 100$ К/см. Это обусловлено нарушением теплового и диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и появляются микровключения на гетерогранице.

Важным фактором при выращивании качественных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi является величина начального пересыщения раствора-расплава (Al–Ga–In–Sb–Bi), для реализации стабильного режима планарного эпитаксиального роста. На рис. 2 кривая 3 представлена зависимость рассогласования периодов решетки подложки эпитаксиального слоя от величины начального переохлаждения раствора-расплава.

Морфология поверхности полученных при $\Delta T < 10$ К слоев имела наименьшую шероховатость (рис. 6а), а граница раздела между слоями AlGaInSbBi и подложкой InSb ровной без различных включений. С увеличением начального пересыщения $\Delta T > 10$ К растет рассогласование периодов решетки подложки и слоя. Кроме того, при сильном пересыщении в растворе-расплаве образуются микрокристаллы AlGaSb, InSb, GaSb, которые осаждаются на поверхность подложки и нарушается планарность фронта кристаллизации и увеличивается шероховатость поверхности слоя (рис. 5б). С другой стороны, величина пересыщения также влияет на количество Al в твердой фазе по причине его большого коэффициента распределения $K_{Al} > 50$ и минимального содержания в жидкой фазе. Необходимые потоки атомов алюминия к фронту кристаллизации могут возникнуть лишь при относительно большом пересыщении. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе оптимальных условий кристаллизации. Необходимый поток атомов компонентов к фронту кристаллизации при подпитке из перекристаллизуемого источника, например, поликристалла AlGaSb. Эти обстоятельства необходимо учитывать при выборе оптимальных условий кристаллизации AlGaInSbBi.

Результаты исследований упругих напряжений от концентрации висмута в твердых растворах AlInSbBi(InSb) (кривые 1–3) и AlGaInSbBi(InSb) (кривые 4–6) рис. 7, показывают, что с увеличением концентрации висмута величина упругих напряжений возрастает, особенно при $x_{Bi} > 0.25$ мол. дол. Добавление Ga в твердый раствор AlInSbBi делает его более напряженным (рис. 7, кривые 4–6). Результаты исследования σ по тол-

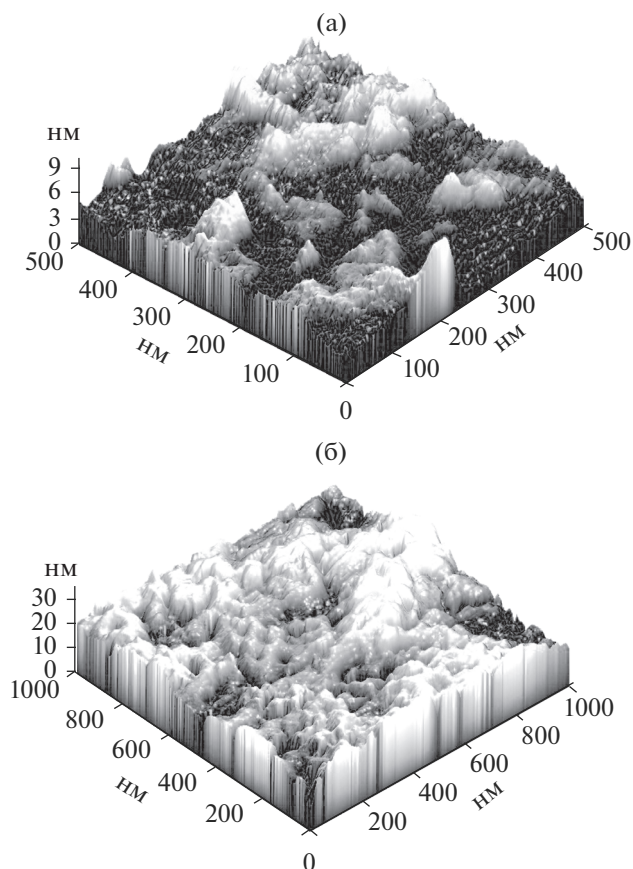


Рис. 6. Трехмерная морфология поверхности (АСМ-изображение) эпитаксиальных слоев $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ постоянного состава, полученных при различных величинах начальной переохлаждения: а – $\Delta T = 8$ К; б – $\Delta T = 15$ К.

щине выращенных пленок $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ (рис. 7, кривые 7) показали значительное ухудшение структурного совершенства на границе гетероструктуры. Это связано с тем, что в приграничной области состав значительно изменяется, что ведет рассогласования периодов решетки слоя и подложки и возникновению дефектов и напряжений. Такая дефектная и напряженная область отсутствует в гетероструктурах $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ постоянного состава (рис. 7, кривая 8).

Исследование фотолюминесценции гетероструктур $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ показало монотонное смещение энергетического пика E_g в длинноволновую область с ростом содержания висмута в эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi , обусловленное уменьшением ширины запрещенной области (рис. 8). Кроме того, по мере увеличения висмута в слоях AlGaInSbBi увеличивается интенсивность низкоэнергетического пика E_{V} , связанного с появлением акцепторных комплексов ($\text{V}_{\text{In}}\text{In}_{\text{Sb}}$). Такое перераспределение интенсивности люминесценции связано с увеличением концентрации

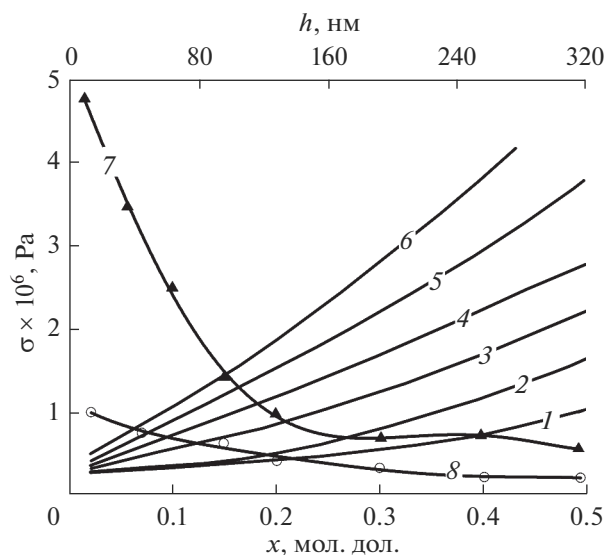


Рис. 7. Зависимость величины упругих напряжений от концентрации Bi в гетероструктурах: (1–3) – $\text{AlInSbBi}/\text{InSb}$; (4–6) – $\text{AlGaInSbBi}/\text{InSb}$ (1, 4 – $G = 10$ К/см; 2, 5 – $G = 30$ К/см; 3, 6 – $G = 30$ К/см); 7 – для варизонных гетероструктур; 8 – для гетероструктур постоянного состава.

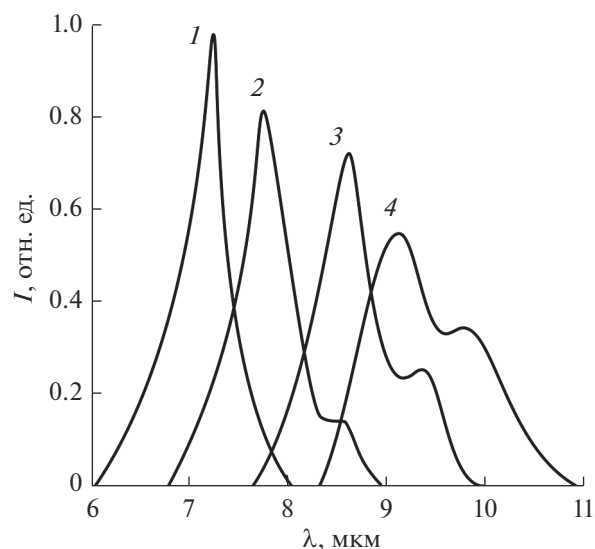


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi (77 К) при концентрациях Bi: 1 – 0.5; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.5 мол. дол.

комплексов $\text{V}_{\text{In}}\text{In}_{\text{Sb}}$. Следует отметить, что ширина спектра фотолюминесценции увеличивается, а интенсивность пика уменьшается с ростом концентрации висмута. Это косвенно свидетельствует об ухудшении структурного совершенства гетероструктур AlGaInSbBi с увеличением концентрации висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что висмут, замещая в антимониде индия Sb в подрешетке сурьмы, увеличивает вероятность образования антиструктурных дефектов Bi_{In} и Bi_{Ga} , что ведет к увеличению внутренних напряжений в эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi. В выращенных эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi дополнительным источником упругих напряжений служит наличие градиента состава по толщине слоя.

Основными технологическими параметрами, определяющими качество поверхности, структурные и люминесцентные свойства гетероструктур AlGaInSbBi/InSb, являются состав, толщина жидкой зоны, температуры и ее градиент.

Интенсивность люминесценции уменьшается, а ширина спектра ФЛ увеличивается с ростом концентрации Bi в эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi, что говорит об ухудшении структурного совершенства гетероструктур AlGaInSbBi/InSb.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования профилей распределения компонентов, морфологии слоев и фотолюминесценции выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10024). Результаты структурного анализа и исследования упругих напряжений получены при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных материалов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 374 с.
2. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
3. Seredin P.V., Glotov A.V., Lenshin A.S. et al. // Semiconductors. 2014. V. 48. P. 21. <https://doi.org/10.21883/FTR.2018.01.45329.8565>
4. Алфимова Д.Л., Лунина М.Л., Лунина Л.С. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 7. С. 1277. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.07.46109.194>
5. Song H.Z., Hadi M., Zheng Y. et al. // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 128. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1898-y>
6. Kuznetsov V.V., Kognovitskaya E.A., Lunina M.L., Rubtsov E.R. // Russ. J. Phys. Chemistry A. 2011. V. 85. № 12. P. 2210. <https://doi.org/10.1134/S003602441112020X>
7. Gulebaglan S.E., Dogan E.K., Aycibin M. et al. // J. Phys. 2013. V. 11. P. 1680. <https://doi.org/10.2478/s11534-013-0314-1>
8. Sinel'nikov B.M., Lunina M.L. // Inorganic Materials. 2012. V. 48. P. 877. <https://doi.org/10.1134/S0020168512090154>
9. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л. и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010018>

Bismuth Effect on Structural Perfection of AlGaInSbBi Elastic-Strained Epitaxial Layers Grown on InSb Substrates

D. L. Alfimova¹, M. L. Lunina¹, L. S. Lunin^{1,2,*}, O. S. Pashchenko¹,
A. S. Pashchenko¹, A. N. Yatsenko²

¹Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

The bismuth effect on structural perfection of AlGaInSbBi elastic-strained epitaxial layers grown on InSb substrates in temperature gradient field was researched. The optimal parameters of the growing process of AlGaInSbBi (InSb) epitaxial layers were revealed, at which the layers had high structural perfection and minimal roughness: $0.05 < x_{Bi}^s < 0.2$ mol fraction, the temperature gradient is $10 \leq G \leq 30$ K/cm, the thickness of liquid zone $60 \leq l \leq 100$ μ m, the temperature range is $623 \leq T \leq 823$ K.

Keywords: AlGaInSbBi epitaxial layers, indium antimonide, temperature gradient, elastic strains, bismuth, lattice constant, diffraction reflection curve, roughness, surface, structural perfection.

УДК 533.924,538.971,538.975

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК Pt С РАЗЛИЧНОЙ ОСТРОТОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ

© 2020 г. Р. В. Селюков^{а, *}, М. О. Изюмов^а, В. В. Наумов^а

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

*e-mail: rvselyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа исследована морфология поверхности текстурированных пленок Pt толщиной 100 нм, подвергнутых ионно-плазменной обработке (ИПО) в плазме аргона со средней энергией ионов Ar 25–200 эВ. Исходные пленки характеризуются одинаковой шероховатостью поверхности и одинаковым средним размером зерна, но различной остротой кристаллической текстуры. Найдено, что ИПО с энергиями ионов 25–65 эВ приводит к росту шероховатости пленок Pt. При этом шероховатость пленки с большей остротой текстуры на 25–30% меньше, чем шероховатость пленки с меньшей остротой текстуры. Это различие объяснено меньшей скоростью распыления межзеренных границ в процессе ИПО для пленки с большей остротой текстуры. ИПО с энергией ионов 200 эВ приводит к уменьшению шероховатости поверхности пленок Pt на 25% вне зависимости от остроты текстуры.

Ключевые слова: кристаллическая текстура, межзеренная граница, ионная бомбардировка, ионно-плазменная обработка, морфология поверхности, шероховатость, корреляционная длина, поверхностная диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096020080142

ВВЕДЕНИЕ

Поверхность поликристаллических пленок, используемых в зеркалах для экстремального УФ и рентгеновского излучения должна иметь шероховатость не более 0.3–0.5 нм. При изготовлении зеркал, как правило, применяют бомбардировку поверхности ионами инертных газов с энергиями менее 1 кэВ [1, 2]. Разная скорость распыления зерен с разной кристаллографической ориентацией и дефекты кристаллической структуры (границы зерен, места выхода на поверхность дислокаций) способствуют развитию шероховатости при ионной бомбардировке [3, 4]. С целью минимизации шероховатости оптимизируются параметры ионной бомбардировки: тип ионов, их энергия и угол падения [1, 2, 5]. Другим средством достижения этой цели может стать получение пленок с такой структурой, которая препятствовала бы существенному развитию шероховатости при ионной бомбардировке. Вариация параметров структуры в широких пределах может быть осуществлена в рамках метода ионно-ассистированного осаждения пленок [6].

Из-за химической инертности и высокой температуры плавления платина является подходящим модельным материалом при исследовании различных методов осаждения пленок, а также их ионной бомбардировки. Кроме того, тонкие поликристаллические пленки Pt используются в качестве тыльного электрода в структурах с перовскитоподобными пьезо- и сегнетоэлектриками [7, 8] в многослойных спин-вентильных структурах [9], проводятся эксперименты по выращиванию на этих пленках графена [10]. Во всех этих случаях морфология поверхности Pt оказывает влияние на характеристики вышеупомянутых структур. Поэтому представляет самостоятельный интерес исследование методов модификации морфологии поверхности пленок Pt, в том числе с помощью ионной бомбардировки.

Одним из методов осуществления низкоэнергетической ионной бомбардировки является ионно-плазменная обработка (ИПО). В этом случае ионная бомбардировка образца, помещенного в плазму, происходит за счет подачи на него постоянного или ВЧ-потенциала.

Целью данной работы было исследование влияния исходной структуры поликристаллической пленки Pt на изменения морфологии ее поверхности в результате ИПО в аргоновой плазме ВЧ индукционного разряда низкого давления. Исследовались пленки, полученные методом магнетронного распыления, как с ионным ассистированием, так и без него.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки Pt толщиной 100 нм были осаждены методом магнетронного распыления на окисленную пластину Si (100) с толщиной термического SiO₂ 250 нм. Осаждение проводилось в установке SCR 651 "Tetra" (Alcatel) при комнатной температуре и давлении Ar 0.2 Па. Было изготовлено два типа пленок Pt. Во время осаждения пленки первого типа на подложке был плавающий потенциал. Пленки, полученные таким образом, исходные и подвергнутые дальнейшим обработкам, будут далее обозначаться как пленки типа 1. Второй тип был изготовлен с ионной бомбардировкой растущей пленки. Такая бомбардировка происходила из-за поддержания на подложке постоянного отрицательного потенциала –15 В за счет подачи на нее ВЧ-напряжения. Полученные таким способом пленки, исходные и подвергнутые дальнейшим обработкам, будут обозначаться как пленки типа 2.

Последующую ИПО пленок обоих типов проводили в аргоновой плазме в реакторе ВЧ-индукционного разряда [11] при давлении Ar 0.08 Па и расходе Ar 10 нсм³/мин (в нормальных условиях). Бомбардировка ионами Ar во время ИПО осуществлялась за счет постоянного отрицательного потенциала на образце, образующегося при подаче на него ВЧ-напряжения. Значения средней энергии ионов E предполагались равными абсолютному значению постоянного потенциала на образце, потенциал плазмы при этом не учитывался. Плотность ионного тока вычислялась по методике, приведенной в работе [11], и составляла 7.5 мА/см². Во время ИПО температура образцов не превышала 170°C. Измерение температуры образцов проводилось с помощью термометра AZ8803 с термопарой хромель–алюмель сразу после извлечения их из реактора. ИПО пленок обоих типов проводили в следующих режимах (E /время ИПО/флуенс энергии H_e): 25 эВ/300 с/60 Дж·см⁻², 40 эВ/500 с/150 Дж·см⁻², 65 эВ/120 с/60 Дж·см⁻², 200 эВ/10 с/15 Дж·см⁻². Такие сочетания E и времени ИПО приводили к распылению слоя Pt толщиной 50 нм (за исключением режима 25 эВ/300 с/60 Дж·см⁻², в котором утонения пленки Pt не происходило).

Анализ морфологии поверхности пленки Pt до и после ИПО осуществлялся с помощью скани-

рующего туннельного микроскопа (СТМ) GPI-Cryo-SEM. Сканирующая головка микроскопа вместе с закрепленным на ней образцом размещалась в вакуумной камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra-40 (Carl Zeiss). В качестве зонда использовалась платиновая игла, такие зонды используются, в том числе, в СТМ-исследованиях тонких поликристаллических пленок металлов [12–14]. Использованные нами зонды из Pt обеспечивали атомарное разрешение на образцах высокоориентированного пирографита. Измерения проводились при комнатной температуре, в камере микроскопа поддерживался вакуум около 10⁻⁴ Па, во всех случаях сканирование проводилось при напряжении туннельного промежутка 130 мВ и туннельном токе 0.5 нА. Поверхность исходных пленок была также исследована с помощью СЭМ Supra-40, имеющего разрешающую способность 2 нм. На рис. 1 приведены СЭМ (рис. 1а) и СТМ (рис. 1б) изображения поверхности исходной пленки Pt типа 2. Из рисунка видно, что в обоих случаях получены четкие изображения зерен, разделенных ясно наблюдаемыми межзеренными границами. Это дает право утверждать, что разрешение, достигнутое при СТМ-измерениях, достаточно для определения количественных параметров морфологии поверхности пленок, а также, что полученные изображения не содержат артефактов. Каждый образец исследовался с помощью двух или трех разных Pt-игл, и для каждого образца были получены изображения, которые характеризовались примерно одинаковым распределением высот, шероховатостью, корреляционной длиной и площадью поверхности. Следовательно, можно утверждать, что полученные СТМ-изображения не зависят от состояния зонда. Анализ полученных данных проводился с помощью программ WSxM [15] и Gwyddion [16]. С помощью СТМ-изображений размером 1 × 1 мкм вычислялись среднеквадратичная шероховатость R , площадь поверхности S и корреляционная длина L . Корреляционная длина вычислялась путем аппроксимации соответствующей радиальной автокорреляционной функции (АКФ) функцией Гаусса, экспонентой или линейной комбинацией этих функций. Проводилось усреднение полученных результатов по 4–5 изображениям, полученным на разных участках поверхности образцов.

Были проведены рентгеноструктурные исследования исходных пленок типа 1 и 2, с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Получены θ – 2θ -дифрактограммы, а также полюсные фигуры (ПФ) Pt(111) и Pt(200). С помощью дифрактограмм был оценен средний размер областей когерентного рассеяния, с помощью ПФ оценивалась острота кристаллической текстуры пленок.

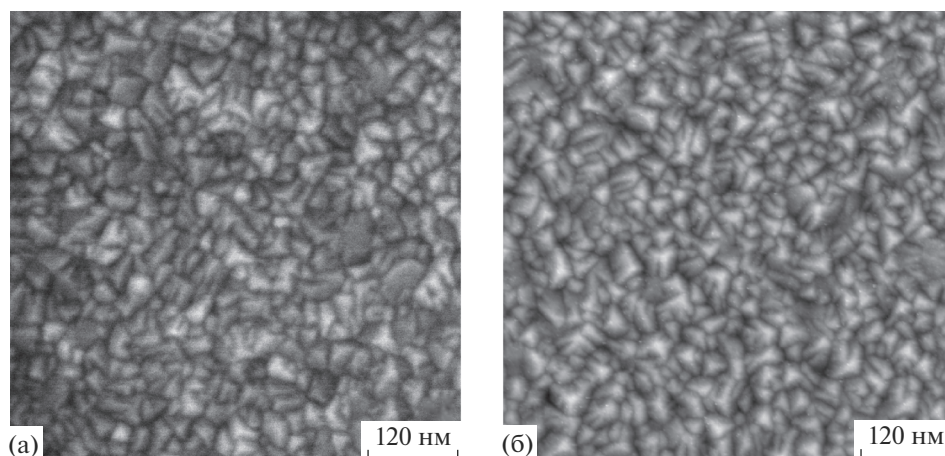


Рис. 1. СЭМ (а) и СТМ-изображение (б) поверхности исходной пленки Pt типа 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах исходных пленок доминируют пики Pt(111) и Pt(222) (рис. 2), что свидетельствует о наличии кристаллической текстуры. Интегральная ширина пика Pt(111) для пленки типа 1 равна 0.84° , для пленки типа 2 – 0.85° . Средний размер области когерентного рассеяния, оцененный с помощью формулы Шеррера, примерно одинаков для пленок обоих типов и равен 11 нм. Анализ ПФ Pt(111) и Pt(200) показывает, что пленки типов 1 и 2 имеют аксиальную текстуру (111) с осью текстуры, сонаправленной с нормалью к поверхности (рис. 3). Остроту текстуры можно оценить с помощью ПФ Pt(111), измерив угол рассеяния текстуры [17] как полуширину сечения данной ПФ, проходящего через начало координат. Для пленки типа 1 этот угол оказывается равным 12° , для пленки типа 2 – 9° . Расчет угла рассеяния текстуры был выполнен после вычитания фона из ПФ, при этом учитывали поглощение рентгеновского излучения в пленке, изменение облучаемого объема пленки и дефокусировку при наклоне образца в процессе съемки ПФ [18]. Худшую остроту текстуры в случае пленки типа 1 можно интерпретировать как больший средний угол разориентации зерен в пленке этого типа.

На рис. 4 представлены СТМ-изображения поверхности исходных пленок Pt типов 1 и 2. Видно, что латеральные размеры зерен для пленки типа 2 лишь незначительно больше, чем таковые для пленки типа 1. На рис. 5 показаны СТМ-изображения поверхности пленки Pt типов 1 и 2 после ИПО. Поверхности пленки типа 1 и 2 после каждой ИПО похожи, однако (как будет показано ниже), количественные параметры поверхности для пленок разных типов для большинства режимов ИПО различаются.

Оценка среднего латерального размера объектов на поверхности пленки может быть сделана путем вычисления автокорреляционной функции (АКФ) [19–22]. Двумерная АКФ $G(x, y)$ представляет собой усредненное по всем точкам кадра (x_i, y_j) значение произведения $z(x_i, y_j)z(x_i + x, y_j + y)$:

$$G(x, y) = \langle z(x_i, y_j)z(x_i + x, y_j + y) \rangle, \quad (1)$$

где $z(x_i, y_j)$ – высота поверхности в точке (x_i, y_j) . Радиальная АКФ $G_r(\rho)$ получается из $G(x, y)$ усреднением по азимуту:

$$G_r(\rho) = \langle G(\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi) \rangle. \quad (2)$$

Определение латеральных размеров объектов с помощью радиальной АКФ вместо одномерной АКФ позволяет исключить влияние артефактов СТМ-изображений, связанных с выбором направления быстрого сканирования. В случае непериодических поверхностей радиальная АКФ имеет максимум при $\rho = 0$ и убывает до нуля с ро-

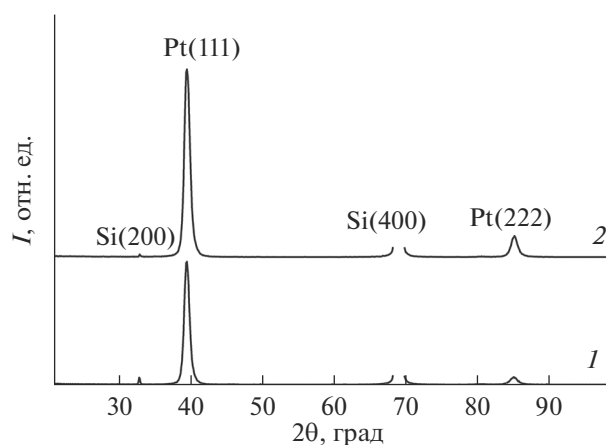


Рис. 2. Дифрактограммы исходных образцов с пленками Pt типа 1 (1) и типа 2 (2).

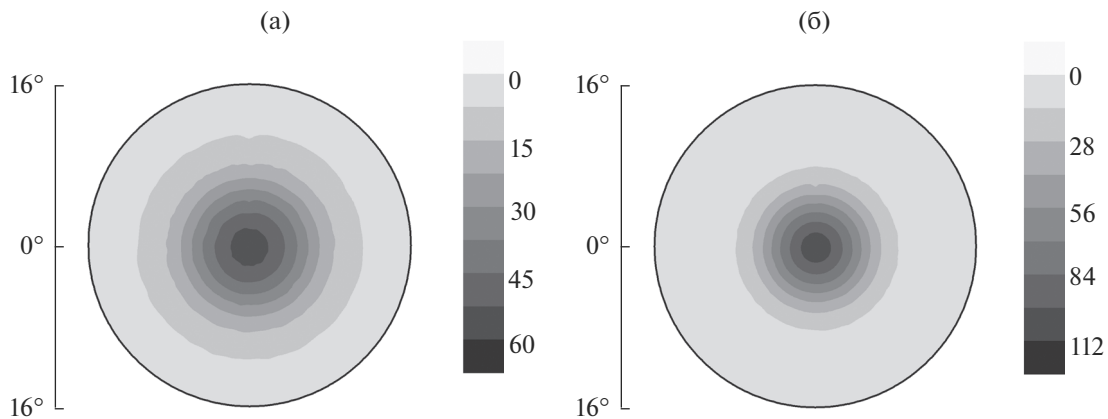


Рис. 3. Центральные части (в диапазоне углов наклона 0° – 16°) полюсных фигур Pt (111) исходных пленок Pt типа 1 (а) и типа 2 (б).

стом ρ . Размер области, в которой АКФ существенно отлична от нуля, называют корреляционной длиной L . Данный параметр принято рассматривать как меру среднего латерального размера объектов на поверхности [19, 23]. Используются разные методы вычисления L с помощью АКФ, часто зависимость $G_r(\rho)$ аппроксимируется экспонентой $\exp(-\rho/L)$ [19, 20] или функцией Гаусса $\exp(-\rho^2/L^2)$ [21, 22]. В нашем случае было найдено, что $G_r(\rho)$ лучше аппроксимируется функцией Гаусса для исходных и обработанных в режиме 25 эВ пленок, экспонентой – для обработанных в режиме 200 эВ пленок, линейной комбинацией функции Гаусса и экспоненты – для пленок, обработанных в режимах 40 и 65 эВ (рис. 6). В качестве L было выбрано расстояние, на котором аппроксимирующая АКФ-функция уменьшается до 10% от своего максимального значения. Значения R и L для поверхности пленок

обоих типов, исходных и подвергнутых ИПО, приведены в табл. 1.

Выше упоминалось, что для одних поверхностей АКФ описывается экспонентой (например, поверхности, подвергнутые полировке, плазмохимическому травлению [19, 20]), для других поверхностей АКФ может быть описана профилем Гаусса (например, поверхности металлических пленок [20, 21]). В нашем случае для исходных пленок, а также для пленок, обработанных в режиме с наименьшей энергией ионов ($E = 25$ эВ) характерно описание зависимости $G_r(\rho)$ профилем Гаусса, что в случае исходной пленки согласуется с результатами, приведенными в работах [20, 21]. Для пленок, обработанных в режиме с наибольшей энергией ионов ($E = 200$ эВ), характерно описание зависимости $G_r(\rho)$ экспонентой. В этом отношении результат распыления ионами Ag и плазмохимического травления оказывается одинаковым. Для пленок, обработанных в режимах с промежуточными значениями энергии ионов ($E = 45$ и 60 эВ) $G_r(\rho)$ одинаково плохо описывается функцией Гаусса и экспонентой, но хорошо аппроксимируется линейной комбинацией этих функций. Переход от поверхности с АКФ, описываемой гауссианой, через промежуточное состояние к поверхности с экспоненциальной АКФ происходит при увеличении E . Вид функции, описывающей АКФ, по всей видимости, определяется формой объектов, составляющих поверхность. Таким образом, трансформацию вида функции $G_r(\rho)$ с ростом E можно объяснить следующим образом. В случае исходной поверхности и при обработке с низкими E доминируют объекты с формой, характерной для поликристаллических пленок (рис. 4 и 5а), но при увеличении E морфология поверхности пленки становится характерной для поверхностей, подвергнутых травлению.

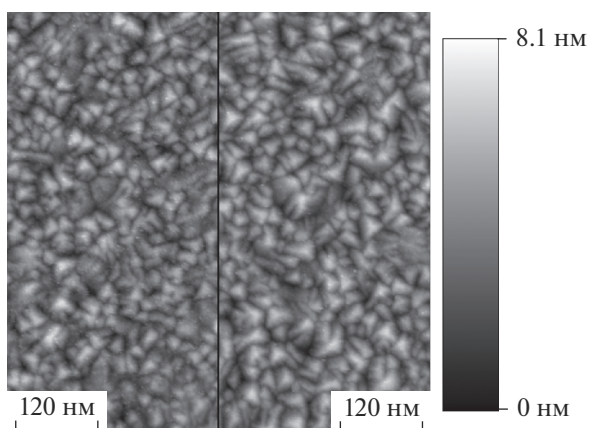


Рис. 4. СТМ-изображения поверхности исходных пленок Pt. Левый кадр – пленка типа 1, правый кадр – пленка типа 2.

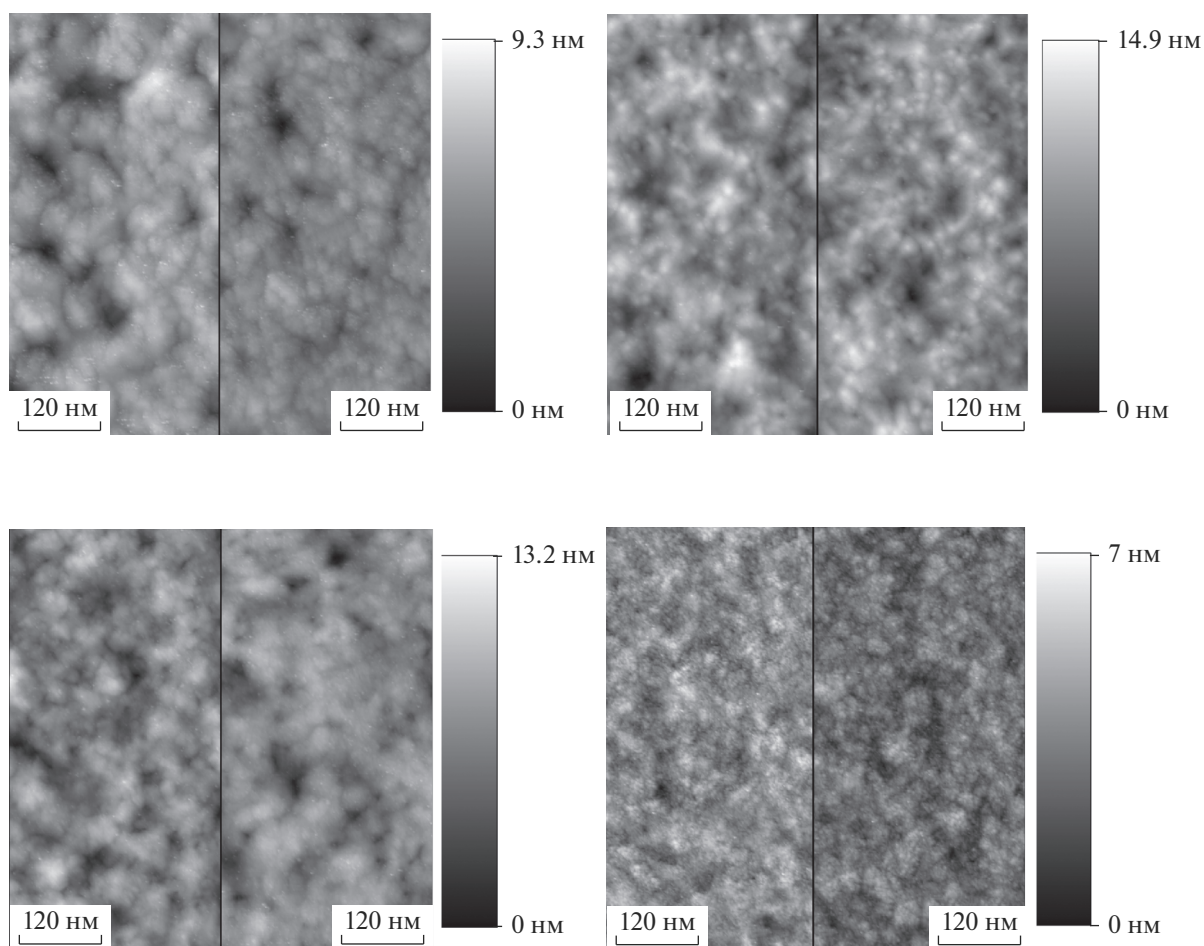


Рис. 5. СТМ-изображения поверхности пленок Pt после ИПО: а – 25 эВ/300 с, б – 40 эВ/500 с, в – 65 эВ/120 с, г – 200 эВ/10 с. Левый кадр – пленка типа 1, правый кадр – пленка типа 2.

Значения R и L исходных пленок обоих типов близки, R равна 1.09 и 1.14 нм, а L равна 11.5 нм и 13.2 нм для Pt типа 1 и типа 2 соответственно. После ИПО в режимах 40 и 65 эВ значения R и L пленок значительно больше таковых для исходных пленок, в результате ИПО 200 эВ R по сравнению с исходными пленками уменьшается на 25%, а ИПО с энергией ионов 25 эВ приводит к незначи-

тельному увеличению R для пленки типа 1 и незначительному уменьшению R для пленки типа 2. Значения R и L после ИПО с $E = 25$ эВ заметно меньше, чем R и L после ИПО с $E = 65$ эВ, хотя значение H_e для этих режимов одинаково. Заслуживает внимания факт, что после ИПО в режимах с $E = 25, 40$ и 65 эВ R и L для пленки типа 2 меньше, чем для пленки типа 1 на 25–30%. Измерения

Таблица 1. Шероховатость R и корреляционная длина L поверхности пленок типов 1 и 2 до и после ИПО

E , эВ	Исходная пленка	25	40	65	200
t , с		300	500	120	10
H_e , Дж · см ⁻²		60	150	60	15
R (тип 1), нм	1.09 ± 0.07	1.24 ± 0.19	2.55 ± 0.11	2.12 ± 0.18	0.77 ± 0.05
R (тип 2), нм	1.14 ± 0.05	0.92 ± 0.18	2.03 ± 0.20	1.66 ± 0.21	0.84 ± 0.04
L (тип 1), нм	11.5 ± 0.3	45.6 ± 5.6	55.0 ± 2.5	61.8 ± 3.7	26.4 ± 2.5
L (тип 2), нм	13.2 ± 0.5	36.5 ± 3.8	45.9 ± 4.9	48.4 ± 3.5	26.1 ± 1.5

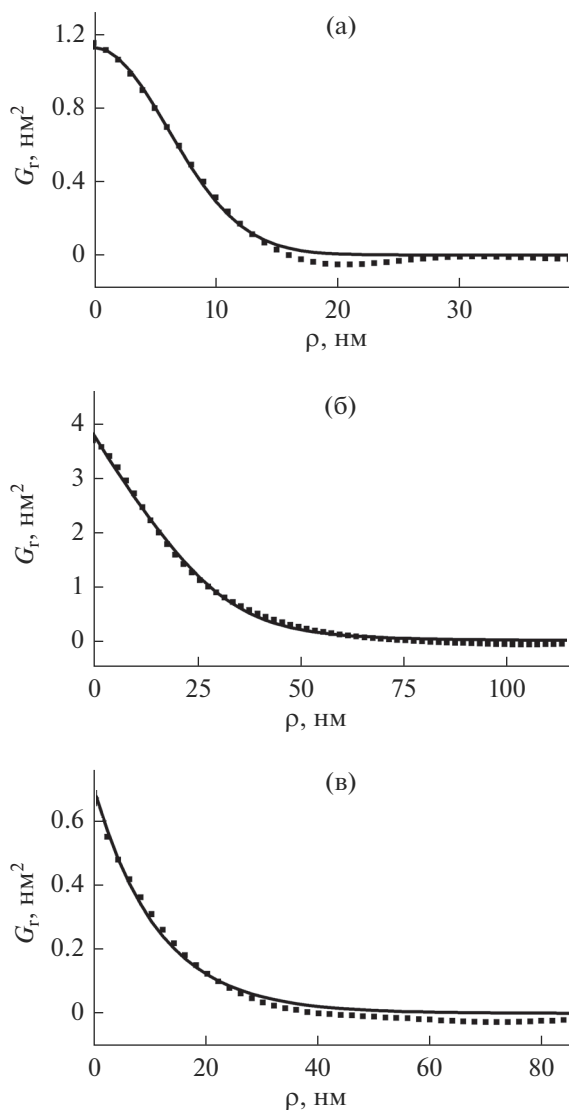


Рис. 6. Радиальные АКФ поверхности пленок Pt типа 2: а – исходная пленка, б – после ИПО 40 эВ/500 с, в – после ИПО 200 эВ/10 с. Линии – аппроксимации радиальной АКФ функцией Гаусса (а), линейной комбинацией функции Гаусса и экспоненты (б), экспонентой (в).

S для СТМ изображений размером 1×1 мкм показали, что во всех случаях S превышает значение 1 мкм^2 не более чем на 5%.

Развитие шероховатости в процессе ионной бомбардировки является типичным процессом и в случае кристаллических материалов объясняется, в том числе, дефектами кристаллической решетки [4]. Известно, что R поликристаллических материалов увеличивается из-за разной скорости распыления зерен с разными кристаллографическими ориентациями [24, 25]. Кроме того, известно, что средняя энергия связи атомов в межзеренных границах меньше, чем таковая для атомов, находящихся внутри зерна [26]. Так как порог

распыления прямо пропорционален энергии связи [27], то его среднее значение для межзеренных границ будет меньше, чем для зерен. Поэтому при ионной бомбардировке эрозия межзеренных границ происходит быстрее, чем зерен, что приводит к росту R . Преимущественное распыление межзеренных границ для поликристаллических материалов многократно наблюдалось ранее [28–31]. Можно ожидать, что для тонких текстурированных пленок, латеральные размеры зерен которых составляют единицы–десятки нанометров, данный механизм оказывает значительное влияние на развитие шероховатости во время ионной бомбардировки.

С другой стороны, в результате ионной бомбардировки нередко происходит сглаживание поверхности, что в случае металлов объясняется преимущественно поверхностной диффузией [32]. Поверхностная диффузия усиливается под действием ионной бомбардировки в результате увеличения концентрации частиц на поверхности (в основном адатомов и вакансий в приповерхностных слоях) [33]. Кроме того, ионная бомбардировка увеличивает подвижность частиц на поверхности [34–36]. В нашем эксперименте для всех режимов ИПО поверхностная диффузия, по всей видимости, интенсивна достаточно, чтобы при увеличении R (до 2.5 крат при 40 и 65 эВ) значение S не менялось. С увеличением R в процессе ИПО при постоянном значении S должны синхронно увеличиваться латеральные размеры объектов на поверхности, что и наблюдается в нашем эксперименте (табл. 1).

Латеральные и вертикальные размеры зерен, а также исходные значения R и L для пленок обоих типов примерно одинаковы, следовательно, различиями микроструктуры и морфологии поверхности исходных пленок нельзя объяснить различие R и L для пленок разных типов после ИПО с 25–65 эВ. В работе [28] было показано, что скорость распыления межзеренной границы тем выше, чем больше угол разориентации зерен, разделенных этой границей. Это означает, что при распылении поверхности поликристалла R будет расти со временем тем быстрее, чем больше среднее значение угла разориентации зерен для этого поликристалла. В нашем случае угол рассеяния текстуры для пленки типа 1 больше, чем для пленки типа 2 на 30%. Это означает, что средний угол разориентации зерен в пленке типа 1 больше, чем в пленке типа 2. Согласно сказанному выше, при распылении поверхности в одних и тех же условиях R пленки типа 1 будет больше, чем R пленки типа 2, что и наблюдается в эксперименте для ИПО с $E = 25–65$ эВ. Таким образом, большая острота кристаллической текстуры пленки препятствует значительному развитию шероховатости и увеличению L в процессе ионной бомбардировки.

Режим ИПО-200 эВ характеризуется тем, что приводит к уменьшению R , при этом значения R и L для пленок типа 1 и типа 2 примерно одинаковы. Обе этих особенности можно объяснить доминированием сглаживания поверхности в результате поверхностной диффузии над ростом шероховатости. Так как ИПО происходит при наибольшей энергии ионов, то можно предположить, что в данном режиме поверхностная диффузия наиболее интенсивна. Данный режим обеспечивает низкую шероховатость поверхности, но не очень удобен для обработки тонких пленок из-за высокой скорости распыления.

В результате ИПО с $E = 25$ эВ в случае пленок обоих исходных типов R не меняется значительно, что можно объяснить низкой скоростью распыления для данной E . В то же время L увеличивается значительно (в 3, 4 раза), в целом, существенно меняется морфология поверхности (рис. 5а), что свидетельствует о значительной поверхностной диффузии и в этом режиме. Таким образом, можно предположить, что оптимизация параметров ИПО с E , равной ниже порога распыления, даст возможность уменьшить шероховатость обрабатываемой поверхности без заметного удаления материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было исследовано влияние ИПО в плазме аргона со средней энергией ионов Ar 25–200 эВ на морфологию поверхности пленок Pt, осажденных как с ионным ассистированием, так и без него. Было показано, что энергии ионов 25–65 эВ при ИПО пленки Pt, полученной в результате ионно-ассистированного осаждения (типа 2), приводит к меньшим значениям R и L , чем для Pt, осажденной без ионного ассистирования (типа 1). При этом исходные пленки типов 1 и 2 характеризуются одинаковым размером зерен и одинаковой морфологией поверхности, но разной остротой текстуры. Таким образом, меньшая шероховатость после ИПО пленки типа 2 может быть объяснена меньшим средним углом разориентации зерен, приводящим к меньшей средней скорости распыления межзеренных границ. ИПО в режиме 200 эВ для пленок обоих типов приводит к примерно одинаковому уменьшению R , что может быть объяснено значительной поверхностной диффузией.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002. СТМ-исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Диагностика микро- и наноструктур" при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chkhalo N.I., Mikhailenko M.S., Mil'kov A.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 311. P. 351. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.023>
2. Chkhalo N.I., Klunakov E.B., Pestov A.E. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2009. V. 603. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.160>
3. Технология тонких пленок. Т. 1 / Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. М.: Советское Радио, 1977. 664 с.
4. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. II / Под ред. Бериша Р. М.: Мир, 1986. 488 с.
5. Csahok Z., Farkas Z., Menyhard M. et al. // Surf. Sci. 1996. V. 364. P. L600. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00772-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00772-8)
6. Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 8. С. 92.
7. Афанасьев В.П., Богачев С.В., Зайцева Н.В. и др. // ЖТФ. 1996. Т. 66. № 6. С. 160.
8. Venkata Saravanan K., Ghanashyam Krishna M., James Raju K.C. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 114102. <https://doi.org/10.1063/1.3256160>
9. Kim J.H., Shin S.C. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 3121. <https://doi.org/10.1063/1.363124>
10. Byung Jin Kang, Jeong Hun Mun, Chan Yong Hwang, Byung Jin Cho // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 104309. <https://doi.org/10.1063/1.3254193>
11. Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 8. С. 82. <https://doi.org/10.7868/S0207352816080047>
12. Mitchell Morgan W., Bonnell Dawn A. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 2244. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2244>
13. Krim J., Heyvaert I., van Haesendonck C., Bruynseraede Y. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 57. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.57>
14. Salvadori M.C., Melo L.L., Cattani M., Monteiro O.R., Brown I.G. // Surface Review and Letters. 2003. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.1142/S0218625X03004561>
15. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. P. 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>
16. Necas D., Klapetek P. // Cent. Eur. J. Phys. 2012. V. 10. P. 181. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>
17. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Распоргуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
18. Schulz L.G. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 1030. <https://doi.org/10.1063/1.1698268>
19. Yatsui T., Hirata K., Tabata Y. et al. // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 355303. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/35/355303>
20. Ladouceur F. // J. Lightwave Technol. 1997. V. 15. P. 1020. <https://doi.org/10.1109/50.588676>

21. Eisenmenger-Sittner C. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 6085.
<https://doi.org/10.1063/1.1368864>
22. Trofimov V.I. // MRS Symp. Proc. 1997. V. 440. P. 401.
<https://doi.org/10.1557/PROC-440-401>
23. Jeffries J.H., Zuo J.-K., Craig M.M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 4931.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4931>
24. Ogilvie G.J., Sanders J.V., Thomson A.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90130-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90130-6)
25. Zdanuk E.J., Wolsky S.P. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 1683.
<https://doi.org/10.1063/1.1703109>
26. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975. 375 с.
27. Stuart R.V. and Wehner G.K. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 2345.
<https://doi.org/10.1063/1.1728959>
28. Deo P.G., Sharma B.D. // Nature. 1956. V. 178. P. 812.
<https://doi.org/10.1038/178812a0>
29. Hauffe W. // Phys. Status Solidi B. 1969. V. 36. P. K83.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19690360247>
30. Milic M., Popovic N., Nenadovic T., Bogdanov Z. // Vacuum. 1990. V. 40. P. 145. DOI (90)90141-K
<https://doi.org/10.1016/0042-207X>
31. Panayotou N.F., Tien J.K., and Gross R.A. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 63. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(76\)90316-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(76)90316-0)
32. Frost F., Fechner R., Ziberi B. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2009. V. 21. P. 224026.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/224026>
33. Gregov B., Lawson R.P.W. // Can. J. Phys. 1972. V. 50. P. 791.
<https://doi.org/10.1139/p72-112>
34. Cavaillie J.Y., Drechsler M. // Surf. Sci. 1978. V. 75. P. 342.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90256-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90256-X)
35. Robinson R.S., Rossnagel S.M. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 21. P. 790.
<https://doi.org/10.1116/1.571826>
36. Rossnagel S.M., Robinson R.S., Kaufman H.R. // Surf. Sci. 1982. V. 123. P. 89.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90131-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90131-5)

The Influence of Low-Energy Ion-Plasma Treatment on the Surface Morphology of Pt Films with the Various Strength of Crystalline Texture

R. V. Selyukov¹, *, M. O. Izyumov¹, V. V. Naumov¹

¹Valiev Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

*e-mail: rvselyukov@mail.ru

The surface morphology of 100 nm textured Pt films subjected to ion-plasma treatment (IPT) in argon plasma with Ar ion energy 25–200 eV is investigated using scanning tunneling microscope. As-deposited films are characterized by the close values of surface roughness and average grain size, but their texture strength are different. It is found that IPTs with ion energy 25–65 eV lead to the increasing of roughness, but the roughness of film with stronger texture is 25–30% less than for film with weaker texture. This result is caused by smaller average grain misorientation angle in case of stronger texture which results in the slower sputtering of grain boundaries. IPT with ion energy 200 eV leads to the decreasing of Pt surface roughness by 25% independently of Pt texture strength.

Keywords: crystalline texture, grain boundary, ion bombardment, ion-plasma treatment, surface morphology, roughness, correlation length, surface diffusion.

УДК 537.534

УГЛОВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ ГАЛЛИЯ

© 2020 г. В. И. Бачурин^a, *, И. В. Журавлев^a, Д. Э. Пухов^a, А. С. Рудый^a,
С. Г. Симакин^a, М. А. Смирнова^a, А. Б. Чурилов^a

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

*e-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 14.02.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

Получены угловые зависимости состава поверхностного слоя и коэффициента распыления кремния при облучении поверхности фокусированным пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ. Анализ состава поверхности проводился методами растровой электронной оже-спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии. Коэффициенты распыления определялись по измерениям объемов распыленных кратеров и дозы облучения. Установлено, что содержание галлия в приповерхностном слое при углах падения, близких к нормали составляет около 30 ат. %. При углах падения, больших 30°, концентрация галлия достаточно резко уменьшается. Угловая зависимость коэффициента распыления кремния не коррелирует с содержанием галлия в приповерхностном слое и достаточно хорошо описывается каскадным механизмом распыления П. Зигмунда.

Ключевые слова: распыление, поверхностные слои образцов, фокусированный ионный пучок, ВИМС, РЭОС.

DOI: 10.31857/S102809602008004X

ВВЕДЕНИЕ

Распыление поверхности фокусированными ионными пучками (ФИП), ранее использовавшееся при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии и анализа отказов интегральных микросхем, в настоящее время ФИП широко применяется для формирования наноструктур на поверхности полупроводников [1, 2]. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой исследуется достаточно давно, получен большой объем экспериментальных и теоретических результатов [3, 4]. Однако выяснилось, что бомбардировка образцов фокусированными пучками (диаметр от 10 нм) с высокими дозами облучения существенно влияет на развитие рельефа поверхности образцов, а также на образование слоя осажденного распыляемого материала на дне и стенках кратера травления, содержащего как материал образца, так и имплантированные ионы первичного пучка [5, 6]. В случае распыления кремния пучком ионов галлия осажденный слой содержит Si и Ga. Коэффициент распыления этого слоя может существенно отличаться от коэффициента распыления кремния, так как энергия связи галлия атомов на поверхности почти в два раза меньше, чем у кремния. Поэтому

распыление осажденного слоя будет во многом определяться как концентрацией Ga, так и его химическим состоянием (существованием в виде отдельных преципитатов или образованием химических соединений с Si).

Как правило, формирование наноструктур с высоким отношением глубины к линейным плоскостным размерам с помощью ФИП сопровождается предварительным моделированием процесса [7–9], которое требует точных данных значений коэффициентов распыления и состава приповерхностного слоя при различных углах падения первичного ионного пучка. На сегодняшний день имеется всего лишь несколько экспериментальных работ, посвященных изучению угловой зависимости коэффициента распыления полупроводниковых материалов ФИП галлия [10–12]. Результаты по распылению Si фокусированным ионным пучком Ga наиболее полно представлены в [11], однако в работе не сообщаются детали проведения экспериментов (плотность тока, дозы облучения, методика измерения коэффициентов распыления). В то же время необходимость учета экспериментальных условий на распылении ФИП показана в работе [13].

В работах [11, 14–16] представлены экспериментальные результаты по распределению галлия в приповерхностном слое кремния в случае облучения ФИП галлия при нормальном падении пучка при различных дозах (10^{13} – 10^{18} ион/см²). Экспериментальных данных по составу поверхности при различных углах падения ионного пучка практически нет. Тем не менее, состав приповерхностного слоя может существенно влиять на поведение угловой зависимости коэффициента распыления из-за возможного изменения энергии связи атомов на поверхности. Кроме того, в последнее время появились работы [17, 18], посвященные изучению формирования волнообразного рельефа на поверхности кремния при его облучении ФИП галлия. Как отмечается в [18], понимание механизмов образования таких структур требует информации о составе приповерхностного слоя при различных углах падения пучка, которой к настоящему времени нет.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по изучению состава поверхности и измерения коэффициентов распыления кремния фокусированным пучком ионов галлия при различных углах падения ионов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Измерение угловой зависимости состава поверхности

Образцы для исследования состава приповерхностного слоя Si, облученного фокусированным пучком Ga⁺ с энергией 30 кэВ, методами растровой электронной оже-спектроскопии (РЭОС) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) были приготовлены в виде кратеров распыления размером 200 × 200 мкм на установке Quanta 3D 200i. Диаметр пучка ионов Ga⁺ составлял 60 нм, ток – 30 нА, угол падения изменялся от 0° до 80°, доза облучения составляла 2×10^{17} ион/см². Кроме того, были приготовлены образцы, облученные с дозами от 10^{15} до 5×10^{18} ион/см² при нормальном падении ионного пучка Ga⁺ для исследования дозовой зависимости состава поверхности методом ВИМС.

Анализ элементного состава методом РЭОС проводился на установке РН1 660. Оже-спектры регистрировались с центральной части (50 × 50 мкм) подготовленных растров электронным зондом с энергией 10 кэВ, при значении тока 50 нА. Перед измерениями поверхность очищали от адсорбированных примесей бомбардировкой пучком ионов N₂⁺ с энергией 3 кэВ под углом 35° относительно нормали. Время облучения определялось выходом тока оже-электронов Ga на стационарный уровень. Концентрации Ga и Si на поверхно-

сти рассчитывались с использованием высокоэнергетичных пиков элементов Si (1610 эВ) и Ga (1070 эВ) с учетом коэффициентов относительной чувствительности: 0.14 для Ga (1070 эВ) и 0.042 – Si (1610 эВ).

Послойный анализ (ПА) методом ВИМС проводился на установке TOF.SIMS⁵. В качестве анализирующих использовали ионы Вi₃⁺, с энергией 25 кэВ, ток пучка составлял 1.0 пА. Распыление поверхности образца при ПА производилось ионами Cs⁺ с энергией 1 кэВ и током 75 нА. Распыляющий пучок разворачивался в растр на поверхности образца размером 250 × 250 мкм. Сканирование зондирующего пучка осуществлялось в центральной области кратера ионного травления, производимого ионами Cs⁺. Размер области сбора вторичных ионов составлял 50 × 50 мкм.

При регистрации вторичных положительных ионов реализована идеология катионного ВИМС анализа [20] достаточно подробно описанная в работе [21]. Регистрировались ионы, отвечающие масс-пикам: ¹³³Cs₂⁺, ¹³³Cs²⁸Si⁺, ¹³³Cs⁶⁹Ga⁺. Концентрации Ga и Si в ат./см³ получены после нормировки интенсивностей вторичных ионов ¹³³Cs⁶⁹Ga⁺ и ¹³³Cs²⁸Si⁺ на интенсивность опорного сигнала ионов ¹³³Cs₂⁺ в каждой точке профиля умножением на коэффициент относительной чувствительности (КОЧ). Для CsGa, и Cs₂ КОЧ приготовлен в качестве эталонного образец с дозой облучения Si ионами Ga⁺ 10¹⁵ ат./см². КОЧ (CsSi, Cs₂) определяли на этом же образце по известной плотности атомов кремния 5×10^{22} ат./см³, соответствующей стационарному участку профиля.

После окончания ВИМС-анализа глубина кратеров распыления измерялась на профилометре Talystep. В предположении небольших изменений плотности образца в полученных зависимостях концентрации Ga в Si шкала абсцисс – время распыления (с) переводилась в глубину (нм) кратера распыления.

Измерение угловой зависимости коэффициента распыления

Эксперименты по измерению коэффициентов распыления Si ионами Ga⁺ с энергией 30 кэВ проводились на установке Quanta 3D 200i. Диаметр пучка составлял 60 нм, ток – 3 нА, угол падения изменялся от 0° до 80°. На поверхности формировались растры размером 30 × 13 мкм. Размеры кратеров распыления определяли с помощью электронного микроскопа, затем вычисляли их объемы и массы распыленного кремния. На рис. 1 представлены типичные электронно-микроскопические изображения растров распыления. Все

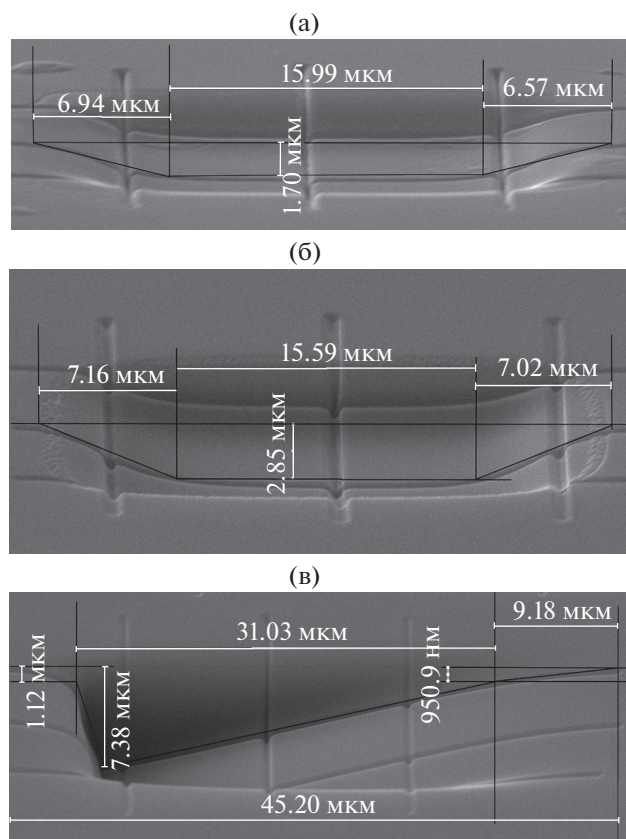


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение растров распыления, полученных при различных углах падения ионного пучка: а – 0° , б – 30° , в – 70° .

эксперименты по облучению образцов Si выполнены при $T = 300$ К.

Поскольку на значения коэффициентов распыления могут влиять условия бомбардировки и доза облучения, были выполнены эксперименты по измерению коэффициентов распыления при различных дозах и различных условиях распыления.

Угловая зависимость коэффициента распыления Si ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ (помимо экспериментального измерения) была рассчитана с помощью программы TRIDYN [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав приповерхностного слоя

На рис. 2 представлена угловая зависимость концентрации Ga на поверхности Si, полученная методом РЭОС. Установлено, что атомная концентрация C_{Ga} на поверхности составляет около 60% при нормальном падении пучка. В работе [16] аналогичные измерения проводились с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии. Было показано, что C_{Ga} на поверхности составляет около

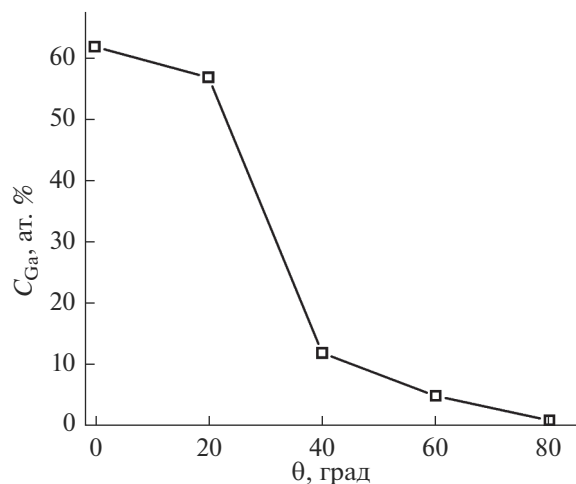


Рис. 2. Угловая зависимость концентрации Ga на поверхности Si, полученная методом РЭОС.

50%, но затем спадает до 20–30% на глубинах ~ 5 нм. Следует отметить, что выход оже-электронов происходит с глубин 0.5–2.5 нм, то есть из нескольких поверхностных слоев. Таким образом, полученные с помощью метода РЭОС значения концентрации Ga на поверхности находятся в согласии с данными работы [16].

При увеличении угла падения до 20° концентрация Ga незначительно уменьшается, а затем наблюдается резкое падение до нескольких процентов при значениях 60° – 80° . Такое поведение, по-видимому, обусловлено увеличением отражения падающих ионов Ga^+ с ростом угла бомбардировки и, следовательно, уменьшением числа внедренных в приповерхностный слой ионов Ga^+ .

Распределение Ga в приповерхностном слое Si было получено при послойном анализе методом ВИМС. На рис. 3 представлены профили плотности имплантированных ионов Ga в случае нормального падения пучка Ga^+ при различных дозах облучения. Кривые 1 и 2 соответствуют дозам облучения 10^{15} и 10^{16} ион/см² соответственно. Максимум распределения внедренных ионов лежит на глубине проективного пробега R_p ионов в Si, который, согласно расчетам, выполненным с помощью программы TRIM, составляет 26 нм.

На начальном участке профиля 3 (доза облучения 10^{17} ион/см²) наблюдаются два локальных максимума для Ga и (соответственно) два локальных минимума для Si, после чего кривая плотности Ga выходит на ожидаемое плато и затем смещается к нулю (рис. 3). Наличие двух максимумов распределения концентрации Ga в Si наблюдалось в работе [5] в которой измерения проводились методом энергодисперсионного анализа поперечного среза образца Si, имплантированного ионами Ga, не связанного с ионной бомбарди-

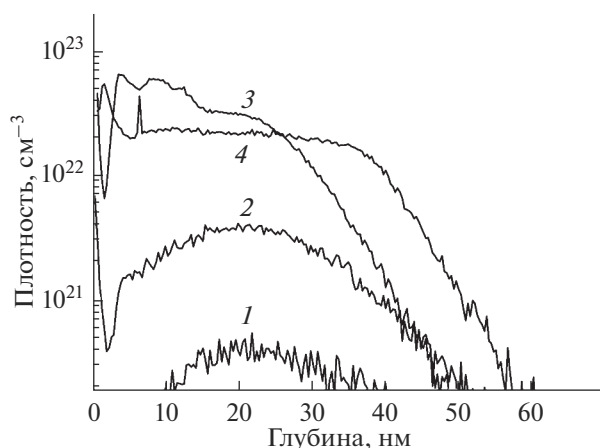


Рис. 3. Послойные профили плотности галлия, полученные методом ВИМС. Дозы облучения Si пучком ионов Ga^+ с энергией 30 кэВ: 1 – 10^{152} , 2 – 10^{16} , 3 – 10^{17} , 4 – 5×10^{17} ион/см².

ровкой поверхности. Поэтому можно исключить предположение о том, что наличие особенностей на полученном методом ВИМС профиле концентрации Ga связано с ионно-индуцированными процессами при ВИМС-анализе. Причиной наличия максимумов на начальном участке профиля 3, по-видимому, является характер распределения, имплантированного Ga в приповерхностном слое Si. В работах [11, 15] дефектность измененного ионной бомбардировкой приповерхностного слоя исследовалось методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что при дозах облучения, больших 10^{17} ион/см², имплантированный Ga образует вблизи поверхности преципитаты размером 5–10 нм, расположенные в 2 или 3 ряда по глубине. Поэтому послойные профили Ga образцов, облученных с дозой 10^{17} ион/см² (когда процесс распыления практически только начинается [11]), могут содержать наблюдаемые максимумы концентраций при прохождении во время анализа слоев, содержащих преципитаты Ga.

Начиная с дозы 2×10^{17} ион/см², характер профилей практически не изменяется и имеет вид 4 (рис. 3). Вблизи поверхности содержание Ga сравнимо с концентрацией Si, после чего кривая выходит на плато, и, начиная с глубины 40 нм, резко снижается.

Следует отметить, что в ряде случаев при дозах облучения, больших 5×10^{17} ион/см² (нормальное падение), наблюдается достаточно длинный хвост послойного профиля Ga. На рис. 4 представлен результат послойного анализа образца, облученного с дозой 10^{18} ион/см². Кривые 1 и 2 соответствуют профилям распределения Si и Ga в приповерхностном слое. Видно, что при умень-

шении плотности Ga на полтора порядка (глубина ~60 нм) резкий спад изменяется на плавное уменьшение до глубины ~150 нм, которая определяется чувствительностью используемого прибора ВИМС. Аналогичные зависимости были получены в работах [11, 15]. Одной из причин широких наблюдаемых хвостов распределения может быть каналирование ионов Ga^+ при облучении вплоть до доз 10^{14} ион/см², при которых начинается аморфизация приповерхностного слоя. Это предположение подтверждается тем, что такие хвосты распределения имплантированных ионов не наблюдались при отличных от нормали углах падения ионного пучка. Другой причиной могут являться ионно-индуцированная диффузия и вбивание внедренного Ga в виде отдельных преципитатов при распылении поверхности во время анализа пучком ионов Cs^+ . На вставке рис. 4 представлено интегральное по глубине ионно-микроскопическое изображение во вторичных ионах Ga^+ -кратера распыления в области проведения анализа. Более яркие пятна на изображении соответствуют более высокому содержанию Ga в анализируемом объеме. Это может свидетельствовать о неравномерном распределении имплантированного Ga в приповерхностном слое. После исключения этих областей при вычислении концентрации был получен исправленный профиль распределения Ga (кривая 3), который соответствует профилям, полученным моделированием процесса имплантации с помощью программы T-DYN [14, 16].

На рис. 5 представлены профили распределения Ga вблизи поверхности Si, облученного при различных углах падения ионного пучка Ga^+ . Видно, что с ростом угла наблюдаются уменьшение содержания Ga в поверхностном слое и размер области в направлении нормали к поверхности, в которой находится имплантированный Ga.

Из полученных профилей послойного анализа следует, что концентрация Ga на поверхности при углах падения пучка ионов Ga^+ $\theta = 0^\circ$ – 30° превышает 50%, что согласуется с вышеприведенными данными работы [16]. Начальные участки профилей имеют максимумы на глубинах $d \sim 2$ нм от поверхности. Далее кривые выходят на плато вплоть до $d \sim 30$ нм. Затем наблюдается достаточно резкий спад концентрации Ga. При $\theta > 30^\circ$ профили практически не содержат горизонтальных участков. Расчет относительных значений концентраций C_{Ga} на поверхности ($d \sim 2$ нм) при различных углах падения по данным ВИМС-анализа дает значения, близкие к результатам, полученным с помощью РЭОС.

Концентрация имплантированного Ga в приповерхностном слое Si определялась по полученным профилям следующим образом. Производилось интегрирование плотностей Ga и Si (рис. 5)

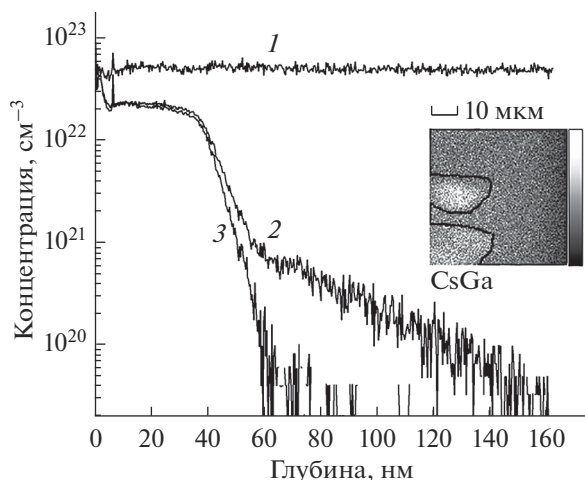


Рис. 4. Послойные профили плотностей Si (1) и Ga (2). Доза облучения Si пучком ионов 30 кэВ Ga равна 10^{18} ион/см². Исправленный профиль плотности Ga (3) (см. в тексте). На вставке микроскопическое изображение кратера анализируемой области во вторичных ионах Ga⁺.

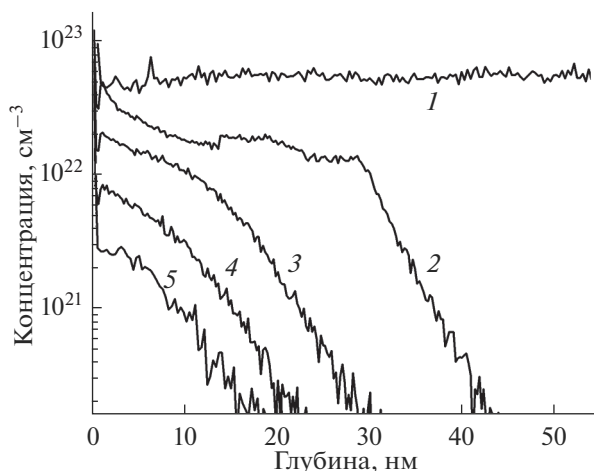


Рис. 5. Послойные профили плотностей Si – 1 и Ga в образцах, облученных при различных углах падения пучка ионов Ga⁺: 20° – 2, 40° – 3, 60° – 4, 80° – 5.

от поверхности до глубин, на которых плотность Ga уменьшается на порядок. Эти глубины соответствуют значениям $R_p + 2\Delta R_p$, где R_p – проективный пробег ионов и ΔR_p – продольный разброс. При нормальном падении ионов 30 кэВ Ga⁺ эти величины составляют 26 и 9 нм соответственно. Тогда относительная концентрация Ga в указанном слое Si: $C_{Ga} = N_{Ga}/(N_{Ga} + N_{Si})$, где N_{Ga} и N_{Si} интегральное содержание Ga и Si в слое.

На рис. 6 представлена угловая зависимость концентрации имплантированного галлия в приповерхностном слое кремния. Характер полученной кривой качественно совпадает с представленной на рис. 2 угловой зависимостью концентрации Ga на поверхности Si. Содержание Ga вблизи поверхности незначительно меняется до углов падения пучка $\theta = 20^\circ - 30^\circ$, после чего наблюдается более резкое уменьшение концентрации Ga. Однако значение C_{Ga} в приповерхностном слое почти в два раза меньше, чем на поверхности (при близких к нормали углах имплантации).

В работах [22, 23], где теоретически и экспериментально было показано, что плотность имплантированных первичных ионов вблизи поверхности после выхода распыления на стационарный режим (дозы облучения $> 10^{17}$ ион/см²) можно оценить по формуле:

$$N_p = N_T/Y, \quad (1)$$

где N_p и N_T – плотности имплантированных ионов и материала мишени, а Y – коэффициент распыления. Используя данную формулу можно вывести следующую:

$$C_p = 1/(1 + Y). \quad (2)$$

Экспериментально полученные методом ВИМС концентрации Ga в приповерхностном слое хорошо согласуются с выводами работы [22]. Так, при нормальном падении значение $C_{Ga} = 0.32$ близко к $C_{Ga} = 0.29$, вычисленной концентрации по формуле (2).

Угловая зависимость коэффициента распыления

Поскольку на значения коэффициентов распыления могут влиять условия облучения (способ растривания, время задержки пучка в точке, перекрытия) и доза облучения, были выполнены предварительные эксперименты по измерению Y

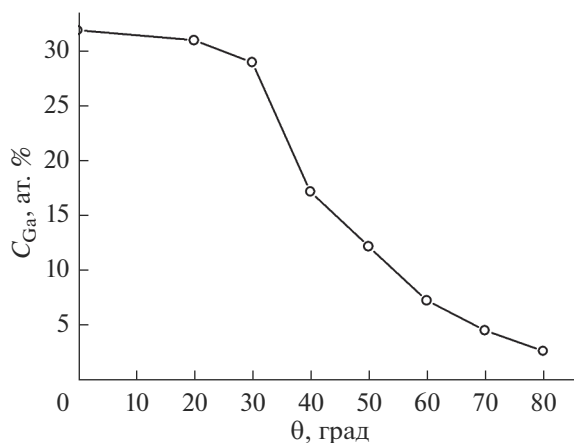


Рис. 6. Зависимость концентрации Ga в приповерхностном слое Si, облученного при различных углах падения пучка ионов Ga⁺.

Таблица 1. Результаты измерений и моделирования абсолютных значений коэффициентов распыления Si фокусированным ионным пучком Ga при различных углах падения ионного пучка

Угол распыления θ , град		0	20	30	40	50	60	70	80
Коэффициент распыления Y , атом/ион	Эксперимент	2.44	2.42	3.53	4.01	5.67	8.09	12.08	12.80
	TRIDYN	2.46	2.86	3.47	4.70	6.37	9.31	13.77	17.80

при различных дозах и условиях распыления при нормальном падении пучка. Серия экспериментов при растровом, серпантинном и произвольном типах сканирования, временах задержки 1 и 2 мкс, перекрытии пучка на 30 и 50% позволила получить значение коэффициента распыления и оценить погрешность измерений: $Y \approx 2.4 \pm 0.2$ атом/ион. При изменении дозы облучения от 10^{17} до 5×10^{18} ион/см² коэффициент распыления практически не изменяется. Кратеры распыления для измерения коэффициентов распыления (рис. 1) формировались при дозе облучения 2×10^{18} ион/см².

Результаты измерений абсолютных значений коэффициентов распыления Si фокусированным ионным пучком Ga при различных углах падения первичных ионов представлены в табл. 1.

На рис. 7 показана экспериментальная угловая зависимость коэффициентов распыления, нормированных на значение коэффициента распыления при нормальном падении ионного пучка. Видно, что при углах падения, больших 30° , наблюдается значительный рост коэффициентов распыления. При изменении угла падения до 80° его значение увеличивается практически в шесть раз. Аналогичное поведение угловой зависимости

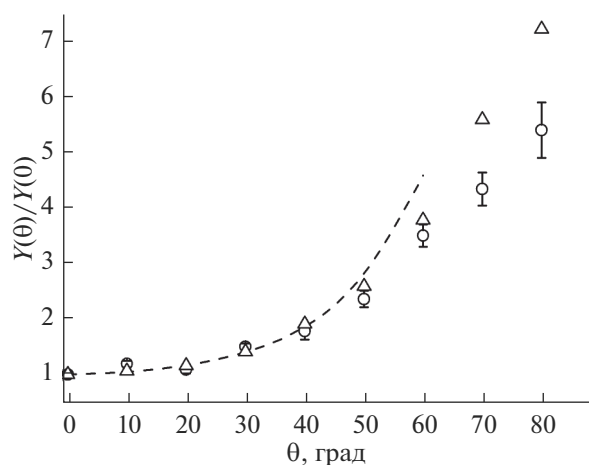


Рис. 7. Угловая зависимость коэффициента распыления Si пучком ионов 30 кэВ Ga^+ : \circ — данные экспериментов; — — — аппроксимация $\sim \cos^{-2.2} \theta$; Δ — результаты расчетов в программе TRIDYN.

$Y(\theta)$ наблюдается в работе [11], где коэффициент распыления при 80° увеличивается в семь раз. Аналогичные зависимости получены для большинства материалов при распылении ионами инертных газов [3]. В этом случае ход кривой $Y(\theta)$ описывается каскадным механизмом П. Зигмунда [24], согласно которому $Y(\theta) \sim \cos^{-n}(\theta)$, где обычно $n = 1-2$. На рис. 7 представлена зависимость $\cos^{-2.2}(\theta)$, которая вплоть до углов 50° хорошо совпадает с экспериментальной зависимостью.

Смоделированная с помощью программы TRIDYN угловая зависимость $Y(\theta)$ достаточно хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью до значений углов 60° .

Сопоставляя характер угловых зависимостей состава поверхностного слоя и коэффициента распыления, можно сделать вывод о том, что имплантированный галлий не оказывает существенного влияния на процесс распыления кремния, которое наблюдается в случае использования в качестве первичных химически активных ионов азота [25] и кислорода [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены экспериментальные данные по угловым зависимостям состава поверхностного слоя и коэффициента распыления Si фокусированным ионным пучком Ga с энергией 30 кэВ.

Установлено, что при выходе распыления на стационарный режим (доза облучения $> 10^{17}$ ион/см²) состав приповерхностного слоя практически не меняется и содержит около 30 ат. % имплантированного галлия при нормальном падении пучка. Концентрация Ga незначительно уменьшается при изменении угла падения до $\theta \sim 30^\circ$. При дальнейшем росте θ наблюдается резкий спад содержания Ga до нескольких процентов при $\theta > 50^\circ$. Концентрация Ga на поверхности Si, определенная методами РЭОС и ВИМС более чем в два раза превышает содержание в приповерхностном слое, сравнимым с проективным пробегом ионов Ga^+ (при углах падения, близких к нормали). Этот факт может быть обусловлен ионно-инду-

цированными процессами во время проведения анализа.

В результате проведенных экспериментов была получена зависимость коэффициента распыления Si от угла падения ионного пучка. Исходя из полученной зависимости, можно сделать вывод о том, при углах падения, больших 30° , наблюдается значительный рост коэффициентов распыления. При изменении угла падения до 80° его значение увеличивается практически в 6 раз. Поведение угловой зависимости коэффициента распыления хорошо описывается теорией П. Зигмунда.

Полученные результаты по определению состава поверхностного слоя при нормальном падении ионного пучка и угловой зависимости коэффициента распыления Si фокусированным ионным пучком Ga хорошо согласуются с немногочисленными экспериментальными данными, представленными в литературе. Угловая зависимость состава поверхностного Si, облученного фокусированным ионным пучком Ga, получена впервые.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Ярославского Филиала Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0003 на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruchhaus L., Mazarov P., Bischoff L. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4. № 1. P. 011302. <https://doi.org/10.1063/1.4972262>
2. *Joshi-Imre A., Bauerdick S.* // J. Nanotechnology. 2014. V. 2014. P. 170415. <https://doi.org/10.1155/2014/170415>
3. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Бериша Р. Вып. 1. М.: Мир, 1984. 336 с.
4. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Бериша Р. Вып. 2. М.: Мир, 1986. 488 с.
5. *Borgardt N.I., Rumyantsev A.V., Volkov R.L. et al.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. № 2. P. 025905. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaace1>
6. *Румянцев А.В., Боргардт Н.И., Волков Р.Л.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. №6. С. 102. <https://doi.org/10.7868/S0207352818060197>
7. *Kim H.-B., Hobler G., Steiger A. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 245303. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/24/245303>
8. *Borgardt N.I., Rumyantsev A.V.* // J. Vac. Sci. Techn. B. 2016. V. 34. P. 061803-1. <https://doi.org/10.1116/1.4967249>
9. *Borgardt N.I., Volkov R.L., Rumyantsev A.V. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2015. V. 41. P. 610. <https://doi.org/10.1134/S106378501506019X>
10. *Xu X., Della Ratta A.D. et al.* // J. Vac. Sci. Techn. B. 1992. V. 10. № 6. P. 2675. <https://doi.org/10.1116/1.586024>
11. *Frey L., Lehrer C., Ryssel H.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. № 7. P. 1017. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1943-1>
12. *Lindsey S., Hobler G.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2013. V. 303. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.087>
13. *Rommel M., Spolidi G., Yanev V. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. № 3. P. 595. <https://doi.org/10.1116/1.3431085>
14. *Gnaser H., Kallmayer C., Oechsner H.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13 № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1116/1.587978>
15. *Lehrer C., Frey L., Petersen S. et al.* // 2000 Int. Conf. on Ion Implantation Tech. Proc. 2000. P. 695. <https://doi.org/10.1109/IIT.2000.924248>
16. *Gnaser H., Brodyanski A., Reuscher B.* // Surf. Interface Anal. 2008. V. 40. № 11. P. 1415. <https://doi.org/10.1002/sia.2915>
17. *Habenicht K.P., Leib J. Koch et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 11. P. 115327-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115327>
18. *Gnaser H., Reuscher B., Zeuner A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 285. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.05.028>
19. *Wolfhard M.* TRIDYN. Version 7 – Dresden: Institute of Ion Beam Physics and Materials Research. Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf. 2017. 35 p.
20. *Mootz T., Adriaens A., Adams F.* // Int. J. Mass Spectr. and Ion Proc. 1996. V. 156. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(96\)04410-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(96)04410-2)
21. *Бачурин В.И., Мелесов Н.С., Мироненко А.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 38. <https://doi.org/10.1134/S0207352819040024>
22. *Carter G., Colligon J.S., Leck J.H.* // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 79. № 2. P. 299. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/2/308>
23. *Krimmel E.F., Pfeleiderer H.* // Rad. Effects. 1973. V. 19. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.1080/00337577308232223>
24. *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 2. P. 383. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>
25. *Bachurin V.I., Lepshin P.A., Smirnov V.K.* // Vacuum. 2000. V. 56. № 4. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00194-3)
26. *Wittmaack K.* // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. № 10. P. 721. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200010\)29:10<721::AID-SIA916>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200010)29:10<721::AID-SIA916>3.0.CO;2-Q)

Angular Dependencies of Silicon Sputtering by Gallium Focused Ion Beam

V. I. Bachurin¹, *, I. V. Zhuravlev¹, D. E. Pukhov¹, A. S. Rudy¹, S. G. Simakin¹,
M. A. Smirnova¹, A. B. Churilov¹

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

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

The angular dependences of the composition of the surface layer and the sputtering yield of silicon are obtained upon irradiation of the surface with a focused beam of gallium ions with an energy of 30 keV. Analysis of the surface composition was carried out using scanning electron Auger spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. Sputtering yields were determined by measuring the volume of sputtered craters and radiation doses. It was found that the content of gallium in the surface layer at angles of incidence close to the normal is about 30 at. %. At incidence angles greater than 30°, the concentration of gallium decreases quite sharply. The angular dependence of the sputtering yield of silicon does not correlate with the gallium content in the surface layer and is rather well described by the cascade sputtering mechanism of P. Sigmund.

Keywords: sputtering, focused ion beam, SIMS, AES.

УДК 538.915

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЕЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2020 г. А. Ф. Александров^а, И. К. Гайнуллин^{а, *}, М. А. Сонькин^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992 Россия

^бТомский политехнический университет, Инженерная школа информационных технологий и робототехники, Томск, 634034 Россия

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 04.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

Изучены некоторые особенности электронного обмена ионов с поверхностью металлов, обусловленные ее атомной структурой. Моделирование основано на трехмерной реализации метода распространения волновых пакетов с применением псевдопотенциалов, описывающих металл на атомном уровне. С помощью теории функционала плотности были построены трехмерные псевдопотенциалы для поверхностей Cu(100), Cu(110) и Cu(111), которые хорошо воспроизводят известные закономерности электронного обмена. При рассмотрении модельной “статической” задачи было показано, что латеральное положение иона слабо влияет на основные характеристики электронного обмена и на движение иона вдоль одного из кристаллических направлений. Однако, трехмерные псевдопотенциалы, учитывающие атомную структуру металла, позволяют получить более реалистичную картину электронного перехода по сравнению с широко используемыми одномерными модельными псевдопотенциалами. Например, при моделировании скользящего рассеяния с применением одномерных псевдопотенциалов электрон после перехода в металл сохраняет параллельную компоненту скорости, что не соответствует действительности. Если же используются трехмерные потенциалы, то параллельная компонента скорости движения электрона в металле уменьшается, что является более правильным.

Ключевые слова: взаимодействие ионов с поверхностью, электронный обмен, компьютерное моделирование, трехмерные расчеты, атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096020080026

ВВЕДЕНИЕ

Изучение зарядового (электронного) обмена при взаимодействии атомных частиц с поверхностью твердых тел представляет фундаментальный и прикладной интерес для нескольких областей физики и химии. Для фундаментальной науки зарядовый обмен интересен при изучении рассеяния, распыления, адсорбции и диссоциации молекул [1–3]. Практическая важность электронного обмена обусловлена различными приложениями, включая миниатюризацию полупроводниковой электроники за счет напыления тонких пленок, реактивное ионное травление, катализ, модификацию и анализ поверхности (ВИМС) [2, 4–7].

При изучении зарядового обмена атомной частицы с металлической поверхностью важную

роль играет резонансное электронное туннелирование [8–19]. Если энергетические ограничения отсутствуют, то именно этот процесс доминирует в обмене зарядом, так как его вероятность велика по сравнению с нерезонансными переходами и оже-процессами.

В настоящей работе численно изучается резонансный зарядовый обмен ионов с металлическими поверхностями. Показывается, что учет атомной структуры поверхности в ряде случаев оказывает существенное влияние на электронный обмен.

В работе используется атомная система единиц: $m_e = e = \hbar = 1$, 1 а. е. расстояния = 5.292×10^{-11} м, 1 а. е. времени = 2.419×10^{-17} с, 1 а. е. скорости = 2.188×10^6 м/с.

ОПИСАНИЕ ЧИСЛЕННОГО МЕТОДА
И АЛГОРИТМА ПОСТРОЕНИЯ
ТРЕХМЕРНЫХ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ

Постановка задачи и физическая модель

В общем случае резонансный электронный обмен между ионом и поверхностью твердого тела описывается многоэлектронным нестационарным уравнением Шредингера:

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t). \quad (1)$$

Решение многоэлектронного уравнения Шредингера в общем виде — задача неосуществимая и требует ряда упрощений. Важным упрощением является приближение Борна–Оппенгеймера, в котором используется тот факт, что масса электрона много меньше массы атомного ядра. Следовательно, электронные процессы проходят намного быстрее и практически не влияют на атомные. Поэтому можно разделить атомные и электронные волновые функции и представить суммарную волновую функцию в виде их произведения. Это позволяет рассматривать твердое тело как систему неподвижно закрепленных атомов, а налетающий ион — как движущийся по классической траектории (т.е. на траекторию движения иона не влияют электронные переходы).

При рассмотрении резонансного электронного обмена ионов и атомов с металлами часто применяется так называемая концепция замороженного атомного ядра и одного туннелирующего (переходящего) электрона. То есть рассматривается водородно-подобный атом, состоящий из экранированного атомного ядра и одного электрона, участвующего в зарядовом обмене [5, 20]. Наш подход к моделированию резонансного электронного обмена базируется на методе распространения волновых пакетов [21], который не опирается на адиабатическое приближение, что позволяет моделировать относительно сложные системы и неадиабатические эффекты электронного обмена. Суть метода распространения волновых пакетов заключается в нахождении эволюции волнового пакета туннелирующего электрона $\Psi(\mathbf{r}, t)$ путем численного решения нестационарного трехмерного уравнения Шредингера:

$$i \frac{d\Psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{atom}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{surf}}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

Ион/атом и металлический нанокластер описываются с помощью псевдопотенциалов V_{atom} и V_{surf} , являющихся прямым аналогом эффективно-

го одноэлектронного потенциала, используемого в теории функционала плотности. Для многих ионов и металлических поверхностей разработаны аналитические выражения для псевдопотенциалов [22–24].

Уравнение (2) описывает туннелирование электрона через потенциальный барьер, разделяющий ион/атом и нанокластер. Более подробное описание физической модели и численного метода приведено в работах [25–30].

Построение трехмерных псевдопотенциалов

В данном разделе рассмотрены псевдопотенциалы поверхностей Cu(100), Cu(110) и Cu(111), полученные при помощи теории функционала плотности (DFT). Монокристалл меди часто используется в экспериментах по электронному обмену. Кроме того, поверхности Cu(110) с одной стороны и Cu(100)/Cu(111) с другой, являются примерами поверхностей со свободным и ограниченным движением электрона.

Теоретическим базисом для построения одноэлектронного потенциала кристалла, содержащего большое количество электронов, являются теоремы Кона–Шема [31, 32]. При квантово-механическом рассмотрении твердых тел и молекул принято разделять атомную и электронные подсистемы. При этом часто применяется приближение Борна–Оппенгеймера, в котором движение атомной подсистемы считается заданным (например, тепловые колебания атомов) и (практически) не зависящим от электронной подсистемы, так как масса атомов много больше массы электронов. В этом случае стационарное состояние электронной подсистемы, состоящей из N электронов, описывается стационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = \left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V_{e-l}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N V_{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + U_{\text{external}} \right] \Psi = E\Psi, \quad (3)$$

где первый член гамильтониана представляет собой кинетическую энергию электронов, второй — энергию притяжения электронов к атомам (ионным остовам), третий — энергию отталкивания электронов, а четвертый — произвольный внешний потенциал.

Аналитически вышеуказанная система уравнений решается только для очень простых физических систем. Сложность численного решения многоэлектронного уравнения Шредингера обу-

словлена двумя факторами. Во-первых, волновая функция зависит от координат всех электронов. Если для записи волновой функции одного электрона в трехмерном пространстве требуется задать порядка 10^9 значений (по 10^3 на каждую координату), то для записи волновой функции системы из 10 электронов требуется задать 10^{90} значений, что больше числа атомов в наблюдаемой Вселенной и существенно превышает суммарные возможности существующих на сегодняшний день компьютерных ресурсов. Во-вторых, потенциал отталкивания электронов зависит от их положения (т.е. от волновой функции электронной подсистемы). Таким образом, требуется искать самосогласованное решение уравнения (3). Существуют различные приближенные (итеративные) подходы к решению вышеуказанного уравнения (например, метод Хартри–Фока), но все они применимы к системам с малым количеством электронов (до нескольких штук).

В 1964 г. Хоэнберг (P. Hohenberg) и Кон (W. Kohn) показали [28, 29], что электронная плотность многоэлектронной системы $n(\mathbf{r})$ в основном состоянии (т.е. с минимальной энергией) может быть найдена путем решения одноэлектронных уравнений Кона–Шэма для вспомогательной системы, в которой электрон–электронное взаимодействие учтено в так называемом эффективном потенциале:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где эффективный одночастичный потенциал взаимодействия задается как:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = U_{\text{external}}(\mathbf{r}) + V_{e-1}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'^3 \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})), \quad (5)$$

где первый и второй члены данного уравнения описаны ранее, третий член отвечает за электрон–электронное отталкивание (так называемое слабое Хартри), а последний член – обменно-корреляционный потенциал, который отвечает за все многочастичные взаимодействия.

Для задания обменно-корреляционного потенциала (функционалов обменной и корреляционной энергии) используется ряд приближений, такие как приближение локальной плотности (local density approximation) LDA и метод обобщенного градиентного приближения (generalized

gradient approximation) GGA. После решения системы уравнений (4) электронная плотность находится как

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6)$$

Таким образом, для расчета эффективного одноэлектронного потенциала в кристалле необходимо определить распределение электронной плотности. Для этого мы применяем стандартные программные реализации (SIESTA [33], VASP [34], QuantumEspresso [35]) техники суперячеек (элементарных ячеек) в сочетании с периодическими граничными условиями. Для вычисления псевдопотенциала каждой из поверхностей проводилось две серии расчетов: для приповерхностной области и для неограниченного кристалла. Для расчета приповерхностных областей задается размер ячейки: 14 монослоев (в направлении кристалла, перпендикулярном поверхности), причем одна половина ячейки (7 монослоев) заполнена атомами меди согласно рассматриваемой кристаллической структуре, а вторая соответствует вакууму. Для расчета электронной структуры неограниченного кристалла используется ячейка толщиной в один монослой. Размеры и атомная структура ячейки в плоскости поверхности задаются в соответствии с ячейкой для расчета приповерхностной области. Благодаря такому соответствию упрощается “сшивка” и репликация полученных потенциалов на весь объем кристалла, моделируемый с помощью уравнения Шредингера.

DFT-расчеты проводились в базисе плоских волн с использованием приближения локальной плотности (local-density approximation) для задания обменно-корреляционного потенциала. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров (tetrahedron method) с учетом поправок Блохла (Blochl corrections). Зона Бриллюэна аппроксимировалась сеткой из $11 \times 11 \times 11$ точек в k -пространстве по алгоритму Монхорст–Пака (Mankhorst–Pack grid). При расчетах использовалась энергия отсечения (cutoff energy), равная 1000 эВ. Комбинация вышеприведенных параметров расчета обеспечивает сходимость численной схемы при расчете электронной структуры кристалла меди. Далее одноэлектронный псевдопотенциал вычислялся как сумма потенциалов ионных остовов, потенциала отталкивания электронов и обменно-корреляционного потенциала (5).

Для расчета псевдопотенциалов использовалась заданная кристаллическая структура меди (гранцентрированная решетка с длиной ребра

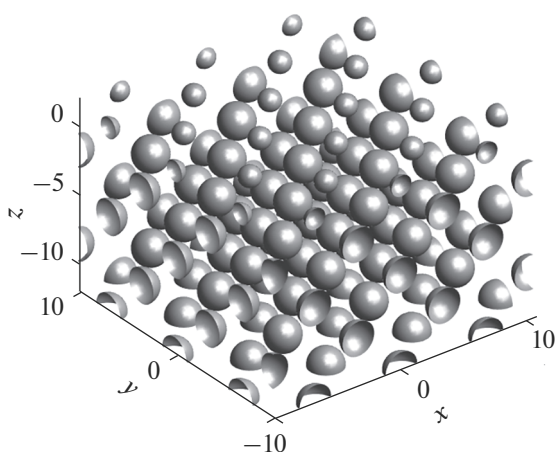


Рис. 1. Изоповерхность пространственного распределения трехмерного псевдопотенциала Cu(100).

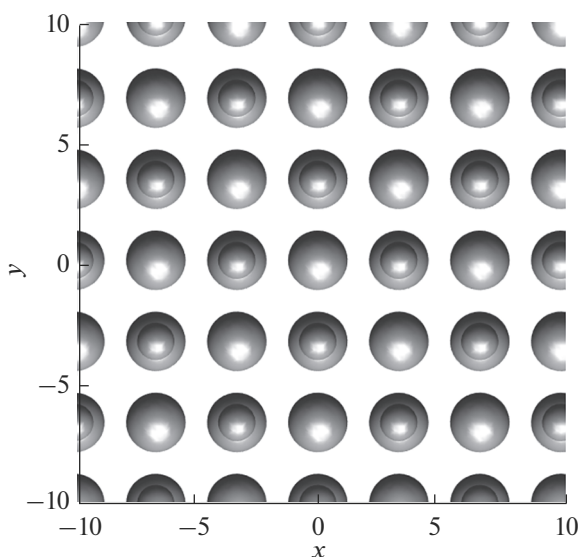


Рис. 2. Изоповерхность пространственного распределения трехмерного псевдопотенциала Cu(100), вид сверху.

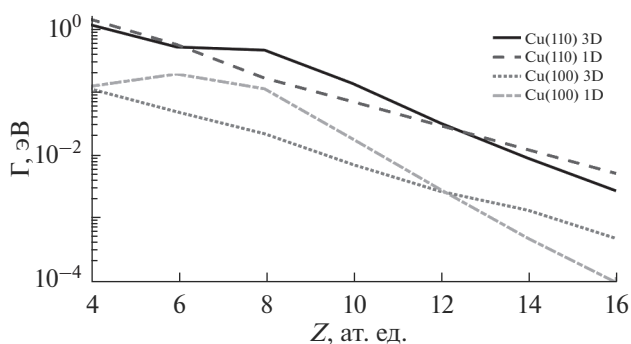


Рис. 3. Сравнительная зависимость эффективности электронного перехода от расстояния ион–поверхность для различных поверхностей и псевдопотенциалов (см. легенду).

куба 3.61 Å) без учета релаксации и реконструкции поверхности. Расчеты электронной структуры выполнялись для изолированной поверхности, т.е. без находящейся рядом атомной частицы. Можно заметить, что для проведения полностью первопринципных DFT-расчетов необходимо рассчитывать совместный псевдопотенциал поверхности и находящейся рядом атомной частицы. Но такой подход не жизнеспособен для моделирования задачи электронного обмена, так как расчет псевдопотенциала придется выполнять в каждой точке траектории движения атомной частицы. Поэтому в данной работе используется общепринятое приближение, в котором совместный псевдопотенциал рассчитывается как сумма псевдопотенциалов поверхности и атомной частицы. Для корректного учета индуцированного электроном заряда к нулевому псевдопотенциалу поверхности в области вакуума добавляется потенциал взаимодействия с зарядом изображения электрона, подробно описанный в работах [5, 17]. Описанное приближение является корректным и широко используется для моделирования электронного обмена, если расстояние от атомной частицы до поверхности превышает 3 ат. ед. [17]. Необходимо отметить, что с практической точки зрения интерес представляет диапазон расстояний 5–15 ат. ед., так как именно в нем происходит формирование зарядового состояния атомной частицы [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид трехмерных потенциалов и сравнение результатов расчетов с использованием одномерных и трехмерных потенциалов

На рис. 1, 2 показана изоповерхность трехмерного псевдопотенциала Cu(100). Экстремумы псевдопотенциала соответствуют положению ионных остовов меди, поэтому изоповерхность воспроизводит кубическую гранецентрированную решетку. Радиус изосфер, соответствующих поверхностному слою атомов, несколько меньше в силу уменьшения модуля псевдопотенциала при переходе в область вакуума.

На рис. 3 показана сравнительная зависимость эффективности электронного перехода от расстояния ион–поверхность. Видно, что результаты расчетов с помощью одномерных и трехмерных псевдопотенциалов с хорошей точностью совпадают для различных поверхностей.

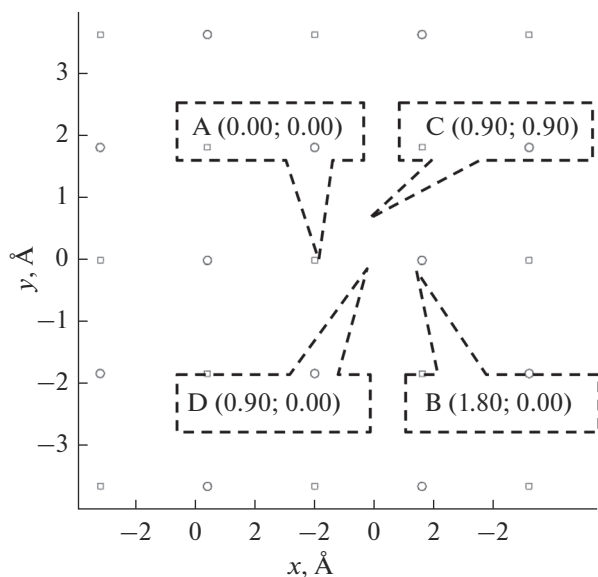


Рис. 4. Кристаллическая структура поверхности Cu(100). Круглыми маркерами обозначен верхний слой атомов поверхности Cu(100), квадратными маркерами следующий за ним. Выноски А, В, С, D обозначают точки, используемые для расчета зависимости электронного обмена от латерального положения иона. Координаты точек и значения по осям даны в Ангстремах.

Влияние латерального положения атомной частицы

На рис. 4, 5 показаны кристаллические структуры поверхностей Cu(100) и Cu(110). Для каждой из поверхностей выбрано несколько реперных точек, соответствующих различным латеральным позициям атомной частицы.

На рис. 6–8 показана заселенность иона H^- , находящегося вблизи поверхностей Cu(100) и Cu(110), как функция времени взаимодействия. Можно заметить, что изменение латеральной позиции иона не приводит к значительным изменениям характера электронного перехода. При малых расстояниях ион–поверхность влияние латерального положения иона проявляется несколько сильнее (рис. 8).

Следует отметить, что при малых расстояниях до поверхности Cu(110) заселенность атомной частицы испытывает небольшие осцилляции, характерные для электронного обмена с поверхностями с ограниченным движением электрона. Такое поведение является логичным следствием применения трехмерного псевдопотенциала. В отличие от “плоского” одномерного псевдопотенциала Cu(110), трехмерный псевдопотенциал, описывает металлическую поверхность на атомном уровне и не является постоянным внутри ме-

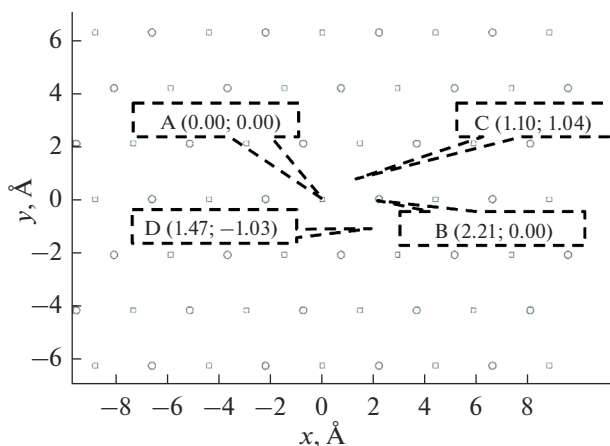


Рис. 5. Кристаллическая структура поверхности Cu(110). Круглыми маркерами обозначен верхний слой атомов поверхности Cu(110), квадратными маркерами следующий за ним. Выноски А, В, С, D обозначают точки, используемые для расчета зависимости электронного обмена от латерального положения иона.

талла. При малых расстояниях до поверхности электронный обмен осуществляется преимущественно через один из атомов поверхности, поэтому проявляется дискретная структура и осцилляции заселенности атомного уровня (рис. 7). При больших расстояниях в электронном обмене задействуется несколько поверхностных атомов, поэтому дискретная структура поверхности усредняется, а заселенность атомного уровня экспоненциально убывает (рис. 8).

В динамическом случае, когда ион движется относительно поверхности, влияние латерального положения иона в точке наименьшего сближения практически не заметно (за исключением движения иона по нормали к поверхности). Это

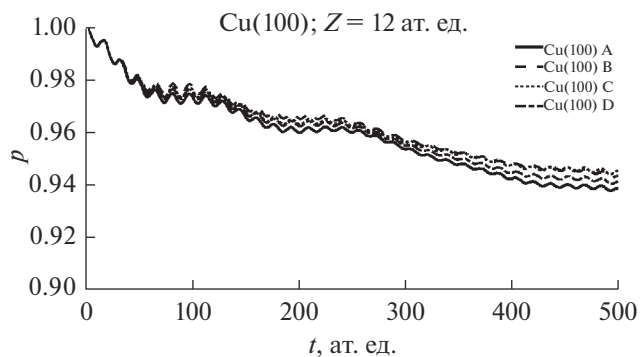


Рис. 6. Иллюстрация влияния латерального положения иона на электронный обмен. Показана зависимость заселенности уровня от времени для различных латеральных положений иона H^- (А, В, С, D). Расстояние между ионом H^- и поверхностью Cu(100) равно 12 ат. ед.

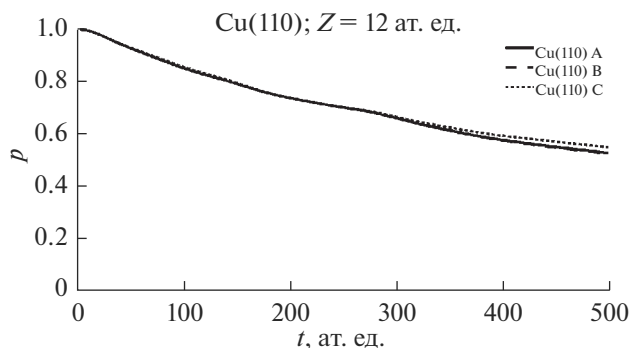


Рис. 7. Иллюстрация влияния латерального положения иона на электронный обмен. Показана зависимость заселенности уровня от времени для различных латеральных положений иона H^- (A, B, C, D). Расстояние между ионом H^- и поверхностью Cu(110) равно 12 ат. ед.

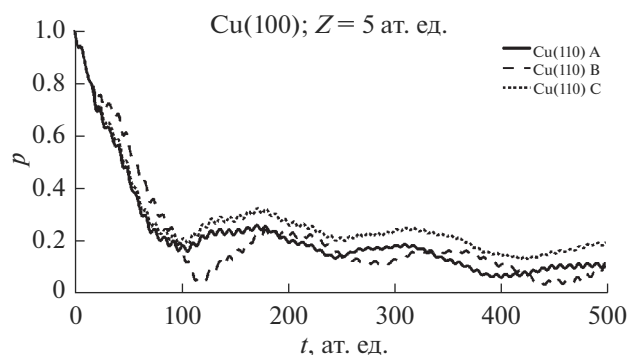


Рис. 8. Иллюстрация влияния латерального положения иона на электронный обмен. Показана зависимость заселенности уровня от времени для различных латеральных положений иона H^- (A, B, C, D). Расстояние между ионом H^- и поверхностью Cu(110) равно 5 ат. ед.

происходит в силу того, что ион одновременно взаимодействует с несколькими ближайшими атомами поверхности, а благодаря движению иона в плоскости поверхности данное взаимодействие “усредняется”.

На рис. 9 сравнивается распределение электронной плотности в верхнем слое Cu(100) в начале электронного перехода для разных латеральных положений иона и расстояний ион–поверхность. Общая закономерность такова, что при больших расстояниях до поверхности ион взаимодействует с большим количеством соседних атомов. Например, для положения (B) взаимодействие происходит с пятью атомами при расстоянии 12 ат. ед. и только одним при расстоянии 5 ат. ед. Аналогичная картина наблюдается для

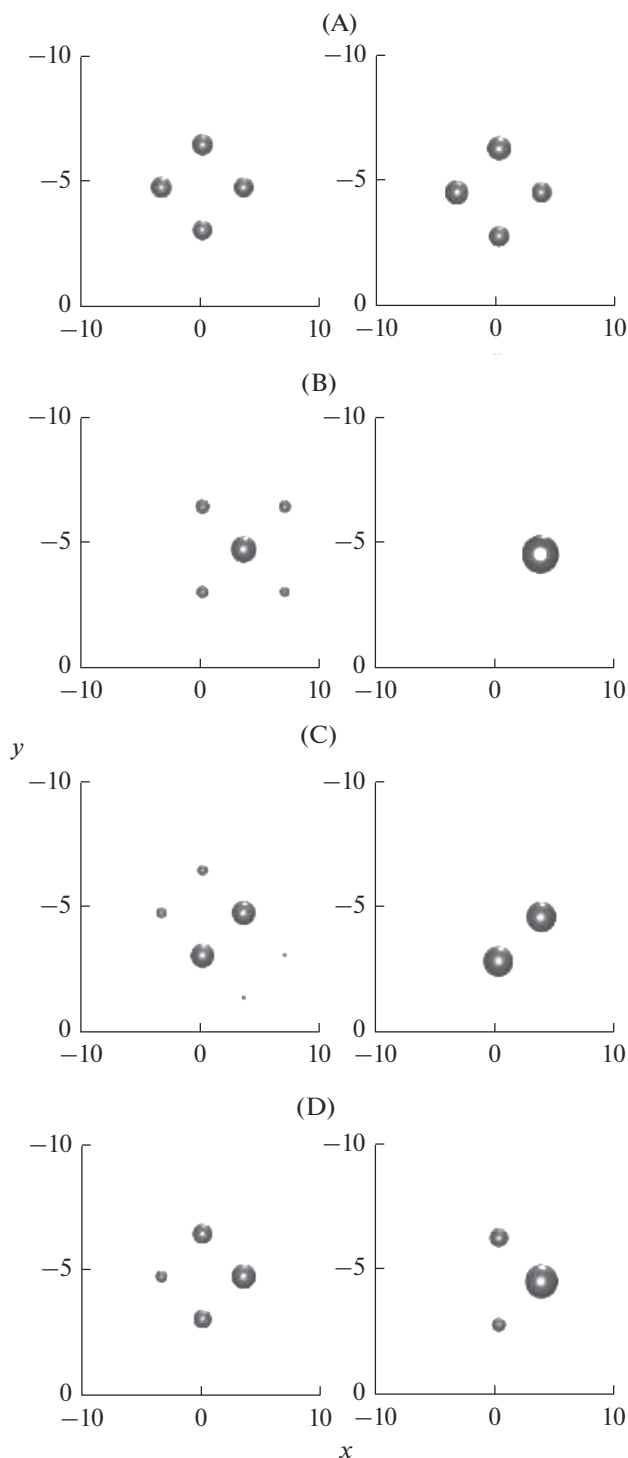


Рис. 9. Распределение электронной плотности в верхнем слое Cu(100) на начальном этапе электронного обмена (10 ат. ед. времени) для различных латеральных положений иона H^- (A, B, C, D см. рис. 4). Расстояние ион–поверхность равно 12 ат. ед. в левой части и 5 ат. ед. в правой.

положений иона C и D. Если ион равноудален от нескольких ближайших к нему атомов (A), то в независимости от расстояния до поверхности,

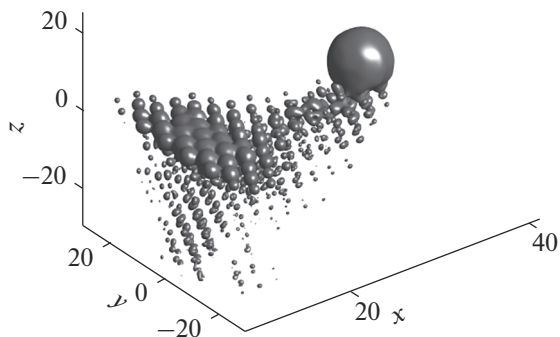


Рис. 10. Иллюстрация эффекта торможения электрона при использовании трехмерных псевдопотенциалов.

ион будет взаимодействовать с ними одновременно.

Распространение электрона в металле и эффект торможения при скользящем рассеянии

Применение трехмерных псевдопотенциалов позволяет получить реалистичную картину распространения электрона внутри металла. Например, в случае использования одномерных псевдопотенциалов (постоянное значение в плоскости $X-Y$), электрон после туннелирования в металл сохраняет латеральную компоненту скорости, которую он имел, двигаясь вместе с ионом. Но в случае использования трехмерных псевдопотенциалов, распространение электрона в плоскости, параллельной поверхности, ограничено в силу периодичности псевдопотенциала. Следовательно, в металле происходит торможение электрона по сравнению с движущимся ионом. На рис. 10 показана изоповерхность распределения электронной плотности в момент времени 150 ат. ед. с начала взаимодействия. Ион H^- отлетает от поверхности $Cu(111)$. Начальное расстояние ион-поверхность выбрано 5 ат. ед., скорость вдоль нормали 0.02 ат. ед., параллельная компонента скорости равна 0.5 ат. ед.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были изучены особенности электронного обмена ионов с поверхностью металлов, обусловленные ее атомной структурой. С помощью теории функционала плотности были построены трехмерные псевдопотенциалы для поверхностей $Cu(100)$, $Cu(110)$ и $Cu(111)$. Сравнение с результатами расчетов с применением широко используемых одномерных псевдопотенциалов показало, что построенные трехмерные псевдо-

потенциалы достаточно хорошо воспроизводят базовые закономерности электронного обмена.

Для выявления особенностей электронного обмена иона с поверхностью, связанных с атомной структурой поверхности металла, была проведена серия расчетов в которых варьировалось латеральное положение иона. Было показано, что латеральное положение иона существенно не влияет на основные характеристики электронного обмена, также не оказывает влияния движение иона вдоль одного из кристаллических направлений.

Была рассмотрена эволюция электронной плотности при скользящем рассеянии. При описании поверхности металла с помощью одномерных псевдопотенциалов, не учитывающих атомную структуру металла, электрон после перехода в металл сохраняет параллельную компоненту скорости, что не соответствует действительности. Если же используются трехмерные потенциалы, то параллельная компонента скорости движения электрона в металле уменьшается.

Таким образом, предложенные трехмерные псевдопотенциалы позволяют получить более правдивую картину электронного перехода по сравнению с широко используемыми одномерными модельными псевдопотенциалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brako R., Newns D.M.* // Rep. Prog. Phys. 1989. V. 52. P. 655.
2. *Shao H., Langreth D.C., Nordlander P.* // Low Energy Ion-Surface Interactions / Ed. Rabalais J.W. N.Y.: Wiley, 1994.
3. *Hecht T., Winter H., Borisov A.G., Gauyacq J.P., Kazan-sky A.K.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2517.
4. *Gauyacq J.P., Borisov A.G., Teillet-Billy D.* // Formation/Destruction of Negative Ions in Heavy Particle-Surface Collisions / Ed. Esaulov V.A. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
5. *Geerlings J.J.C., Los J.* // Phys. Rep. 1990. V. 190. P. 133.
6. *Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2004. V. 70. P. 052903.
7. *Gainullin I.K.* // Physics Uspekhi. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.11.038691>
8. *Gainullin I.K., Urazgildin I.F.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics. 2006. V. 70. P. 1024.
9. *Gainullin I.K., Usman E.Yu., Urazgildin I.F.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2005. V. 232. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.019>
10. *Gainullin I.K., Usman E.Yu., Song Y.W., Urazgil'din I.F.* // Vacuum. 2004. V. 72. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.07.001>

11. Gainullin I.K., Satarin K.K., Usman E.Yu., Urazgildin I.F. // J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Techniques. 2005. V. 1. P. 39. (in Russian).
12. Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 205403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205403>
13. Magunov A.A., Shestakov D.K., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // J. Surface Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Techniques. 2008. V. 2. P. 764. <https://doi.org/10.1134/S1027451008050170>
14. Shestakov D.K., Polivnikova T. Yu., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 2596. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.043>
15. Усман Е.Ю., Гайнуллин И.К., Уразгильдин И.Ф. // Вестник Московского университета. 2005. Т. 2. С. 23.
16. Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E.Yu., Urazgildin I.F. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4737. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.026>
17. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Mathematical Models and Computer Simulations. 2019. V. 11. P. 964. <https://doi.org/10.1134/S2070048219060048>
18. Gainullin I.K. // Moscow University Physics Bulletin. 2019. V. 74. P. 585. <https://doi.org/10.3103/S0027134919060158>
19. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 032712. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.032712>
20. Winter H. // Phys. Rep. 2002. V. 367. P. 387.
21. Ermoshin V.A., Kazansky A.K. // Phys. Lett. A. 1996. V. 218. P. 99.
22. Bardsley J.N. // Case Studies At. Phys. 1974. V. 4. P. 299.
23. Jennings P.J., Jones R.O., Weinert M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.
24. Chulkov E.V., Silkin V.M., Echenique P.M. // Surface Sci. 1999. V. 437. P. 330.
25. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Comput. Phys. Communicat. 2015. V. 188. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.11.005>
26. Gainullin I.K. // Comput. Phys. Communicat. 2017. V. 210. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.021>
27. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. P. 052705. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.95.052705>
28. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.022710>
29. Gainullin I.K. // Surf. Sci. 2018. V. 677. P. 324. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.007>
30. Gainullin I.K. // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 158. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.11.003>
31. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
32. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
33. Soler J.M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745.
34. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
35. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.

Features of Electronic Exchange of Ion Beams with a Metallic Surface Related to Its Atomic Structure

A. F. Alexandrov¹, I. K. Gainullin^{1, *}, M. A. Sonkin²

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119992 Russia

²Tomsk Polytechnic University, Engineer School of Information Technologies and Robotechnics, Tomsk, 634034 Russia

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Some features of the electronic exchange of ions with a metal surface due to its atomic structure have been studied. The simulation is based on a three-dimensional implementation of the wave packet propagation method using pseudopotentials that describe metal at the atomic level. Using the theory of the density functional, three-dimensional pseudopotentials were constructed for the surfaces Cu (100), Cu (110) and Cu (111), which well reproduce the known laws of electronic exchange. When considering the model “static” problem, it was shown that the lateral position of the ion weakly affects the main characteristics of electronic exchange and the movement of the ion along one of the crystalline directions. However, three-dimensional pseudopotentials, taking into account the atomic structure of the metal, provide a more realistic picture of the electronic transition in comparison with the widely used one-dimensional model pseudopotentials. For example, when simulating grazing scattering with the use of one-dimensional pseudopotentials, the electron, after the transition to the metal, retains a parallel velocity component, which is not true. If three-dimensional potentials are used, then the parallel component of the electron velocity in the metal decreases, which is more correct.

Keywords: ion-surface interaction, electronic exchange, computer simulation, three-dimensional calculations, atomic structure.

УДК 548.31

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

© 2020 г. А. К. Кулыгин^а, *, А. С. Авиллов^а, **

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kuligin57@gmail.com

**e-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Решалась задача повышения точности электронно-дифракционного эксперимента, от которой зависит надежность исследования этим методом природы химической связи и распределений электростатического потенциала в нанобъектах. Для этого на базе электронного дифрактометра ЭМР-102 создана система регистрации, функционирующая в одноэлектронном режиме с высоким временным (60 МГц) и пространственным (десятки тысяч шагов на 1 \AA^{-1}) разрешением. Разработано специализированное программное обеспечение, контролирующее ход эксперимента и обработку полученных экспериментальных данных. С его помощью осуществляется управление системой сканирования и синхронной регистрацией временных и координатных параметров каждого события срабатывания детектора электронов. Разработанный дифрактометр был использован при проведении ряда прецизионных электронографических исследований, в которых были получены дифракционные картины с точностью измерения относительных интенсивностей и пространственным (угловым) разрешением существенно лучшим, по сравнению с аналогичными измерениями, описанными к настоящему времени в литературе.

Ключевые слова: дифракция электронов, электронография, электронный дифрактометр, нанобъекты, тонкие пленки, поверхностные слои.

DOI: 10.31857/S1028096020080129

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-дифракционный структурный анализ (электронография) – основной метод изучения атомной структуры наноматериалов (тонких пленок и поверхностных слоев, нанокристаллов, наночастиц и т.д.). Электронная дифрактометрия – эффективный метод получения экспериментальной информации о структуре и связанных с ней свойствах кристаллических, а также аморфных материалов. В работах [1, 2] показано, что точность и надежность структурных определений в электронографии зависит в первую очередь, от точности экспериментальных определений интенсивностей отражений. Повышение точности структурных определений должно позволить успешнее использовать ряд преимуществ данного метода, например, определение положений легких атомов в присутствии тяжелых, изучение природы химической связи, вычисления распределений электронной плотности и электростатического потенциала.

В [3] описан данный метод, использующий в качестве детектора излучения фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в сочетании со сцинтиллятором, который в последствии был успешно применен для определения наноструктур минералов: брусита, лизардита, лепидокрокита, селадонита, накрыта [4–8]. Тем не менее, существуют серьезные факторы, ограничивающие его широкое использование, а именно: несмотря на высокую чувствительность, важный недостаток ФЭУ – нелинейный характер проходящего сигнала даже если он не превышает 10^{-13} – 10^{-12} А (это результат действия так называемого “мертвого времени” для таких устройств); низкая скорость измерения: это как правило 2–3 ч на измерение 100 рефлексов. Использование электронных дифрактометров ограничено вследствие того, что они адаптированы к электронографам (или электронно-дифракционным камерам) и их не устанавливали на просвечивающих электронных микроскопах. Кроме того, поперечные размеры пучка в электронно-дифракционной камере на-

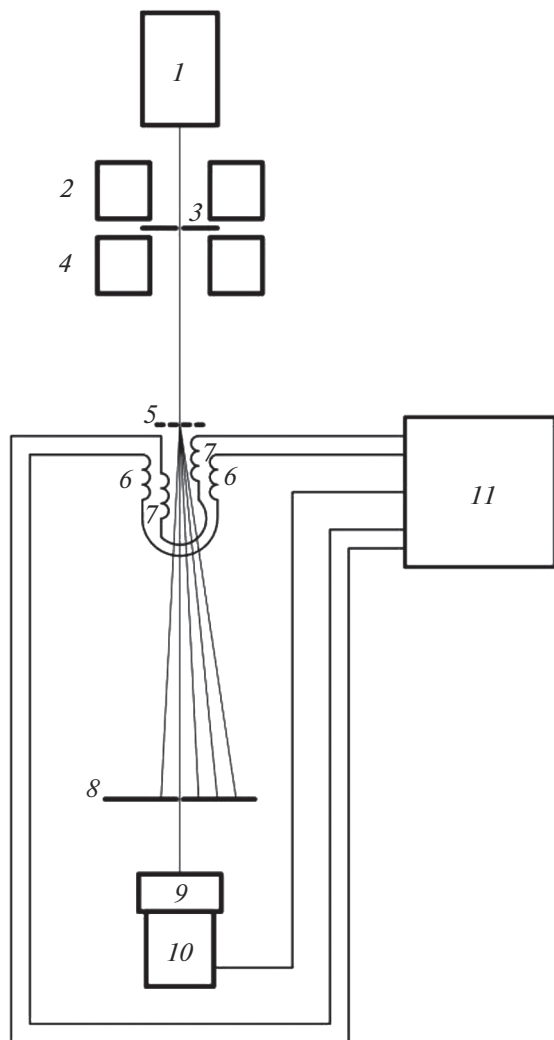


Рис. 1. 1 – Источник электронов, 2 и 4 – 1-я и 2-я конденсорные линзы, 3 – диафрагма, 5 – образец, 6 и 7 – пара взаимно-перпендикулярных сканирующих катушек, 8 – экран, 9 – сцинтиллятор, 10 – ФЭУ, 11 – комплекс технических средств для формирования и регистрации сигналов в отклоняющих катушках, а также регистрации сигналов ФЭУ, состоящий из компьютера, ЦАП, АЦП с дополнительным каналом синхронного цифрового ввода, специализированных операционных усилителей, нагрузочных резисторов, а также вспомогательных средств (источников питания и т.п.). Для регистрации сигнала ФЭУ используется дополнительный канал синхронного цифрового ввода АЦП. Остальные элементы нужны для формирования и регистрации сигналов в отклоняющих катушках.

ходятся в диапазоне 0.1–0.5 мм, что делает невозможным изучение отдельных нанокристаллов.

Анализ современного состояния электронографического эксперимента ясно показывает, что улучшение точности электронографического структурного анализа кристаллов требует преци-

зионного определения интенсивностей электронной дифракции и связанной с этим модернизации электронной дифрактометрической системы. Это должно позволить получить максимум полезной информации при имеющихся принципиальных методических ограничениях. Настоящая работа посвящена развитию и применению методов прецизионного (дифрактометрического) измерения интенсивностей в электронно-дифракционных картинах на базе электронографа ЭМР-102.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассматривается построение автоматизированной системы измерения дифракционных картин на базе электронного дифрактометра ЭМР-102, созданной для целей прецизионного измерения интенсивностей электронных дифракционных картин. Эту модель выпускали в 1980-х годах на заводе в городе Сумы (Украина). В конструкцию прибора входила система автоматизированного сканирования, которая была заменена авторами на систему, вновь разработанную на современном техническом уровне. Схема дифрактометра вместе с разработанной системой приведена на рис. 1.

Основу системы регистрации составляют отклоняющие (по двум координатам) катушки, регистрирующее устройство (сцинтиллятор вместе с ФЭУ) и расположенная между ними диафрагма, вырезающая из дифракционной картины измеряемый в данный момент фрагмент (элемент телесного угла, “пиксель”). С помощью отклоняющих катушек производится сканирование, т.е. последовательное наведение на отверстие диафрагмы различных фрагментов дифракционной картины, и измеряются интенсивности потока электронов, приходящегося на данный фрагмент.

Задача генерации токов в отклоняющих катушках технически очень сходна с задачей генерации токов в обмотках электродвигателей. Широкое распространение управляемых таким образом электродвигателей (в самых разных бытовых и промышленных устройствах) и управляющих контроллеров для них позволило применить готовые схемотехнические решения. Фактически для управления током в одной отклоняющей катушке необходима одна микросхема-контроллер, задающая ток в катушке пропорционально подаваемому на вход напряжению (управляющему сигналу) и позволяющая получить сигнал обратной связи (напряжение, пропорциональное фактическому току, протекающему через отклоняющую катушку в данный момент времени). В этом качестве использованы микросхемы ОРА548

(операционные усилители) разработки фирмы Bugt-Brown.

В качестве источников управляющих сигналов использован шестнадцатиразрядный восьмиканальный ЦАП LTR34-8 производства ООО “Л кард” (L-CARD) [9], обеспечивающий автономную буферизацию массива задаваемых значений и генерацию по буферизованным данным управляющего сигнала с частотой выборки 500 кГц. Это позволило организовать “гладкое” управление токами в катушках, независимое от загрузки основного управляющего компьютера. Наиболее удачной формой сигнала оказалась синусоида с размахом от -1 до $+1$ В, обеспечивающая в катушке ток, приводящий к отклонению дифракционной картины по значению углового параметра $\sin\theta/\lambda$ в пределах от -2.0 до $+2.0 \text{ \AA}^{-1}$.

В качестве регистрирующего устройства использован пластиковый сцинтиллятор и твердотельный ФЭУ фирмы Hamamatsu. Электроны, прошедшие сквозь отверстие в бериллиевой диафрагме, попадают на сцинтиллятор, возбуждая в его объеме импульс оптического диапазона, который регистрирует ФЭУ, выдавая в ответ на каждую зарегистрированную вспышку электрический цифровой импульс. При типичных значениях измеряемой интенсивности электронного потока возможна индивидуальная регистрация вспышек, т.е. подсчет отдельных электронов, попавших на сцинтиллятор. Небольшой диаметр отверстия диафрагмы обеспечивает формирование на сцинтилляторе “электронного изображения” по типу камеры-обскуры, обеспечивая пространственное и временное разделение падающих на сцинтиллятор электронов, что позволяет избежать насыщения и “выгорания” отдельных участков сцинтиллятора.

Точность измерения фактически протекающего тока в катушке, представляющей собой индуктивный элемент с большой инертностью, оказывается существенно выше, чем точность управления током. Магнитные поля отклоняющих катушек электронного дифрактометра частично перекрываются, т.е. катушки представляют собой индуктивно связанную систему (аналогичную трансформатору) с относительно малым коэффициентом индуктивной связи.

В качестве основного регистрирующего устройства для поставленных выше задач был выбран “Преобразователь напряжения измерительный E20-10” производства ООО “Л кард” [10]. Этот прибор подходил по параметрам, ранее был хорошо известен авторам, отличался приемлемой ценой и качественной доступной техподдержкой. Одна из его положительных сторон – открытая архитектура с возможностью корректировки

микропрограммы (“прошивки”) без внесения изменений в электрическую схему. К дополнительному (четвертому) входу ЦАП E20-10 можно было подключать сигнал с цилиндра Фарадея, измеряя ток утечки с цилиндра Фарадея на землю синхронно с остальными параметрами. ФЭУ в ответ на каждый зарегистрированный световой импульс сцинтиллятора, вызванный попаданием электрона, выдает электрический сигнал длительностью ~ 9 нс, после которого следует промежуток длительностью также 9 нс. Параметры выдаваемого ФЭУ импульсного сигнала близки к стандарту ТТЛ (транзисторно-транзисторной логики).

При разработке системы регистрации одной из поставленных целей было полное сохранение всей регистрируемой информации для последующего анализа и обработки. Подсчет импульсов при этом ведется аппаратно, а время каждого срабатывания ФЭУ не регистрируется. В других случаях, известных в мировой практике, используют приборы с зарядовой связью (ПЗС-матрицы, или charges coupling devices – CCD) и изображающие пластины ImagePlate (IP), которые фактически осуществляют подсчет импульсов (электронов) для каждой координаты за заданный промежуток времени, также без регистрации времени каждого события регистрации электрона.

Задача регистрации отдельных электронов (отдельных сигналов ФЭУ) была решена следующим образом. Устройство E20-10 кроме четырех аналоговых входов имеет еще два входа синхронизации – для запуска по сигналу от внешнего источника и для синхронной работы в многомодульном режиме. Эти сигналы обрабатываются процессором устройства и тем самым доступны ему на программном уровне. Максимальная частота регистрации составляет 60 МГц (т.е. 60 Мбит/с). Таким образом оказалось возможным получать непрерывный поток битов с одного из входов синхронизации, считывая с частотой 5 МГц битовые последовательности по 12 бит за раз. Оставшийся резерв в 5 МГц используется для считывания информации о токах в отклоняющих катушках – по 2.5 МГц на каждую катушку (X и Y) при поочередном считывании (... – 12 бит ФЭУ – X – 12 бит ФЭУ – Y – 12 бит ФЭУ – X – 12 бит ФЭУ – Y – ...).

Заметим, что частоте 60 МГц соответствует период 16.6 нс, что меньше приходящегося на один отсчет ФЭУ минимального времени, составляющего $9 + 9 = 18$ нс. То есть быстродействие ФЭУ перекрывается быстродействием преобразователя E20-10, что позволяет регистрировать отсчеты ФЭУ практически без потерь.

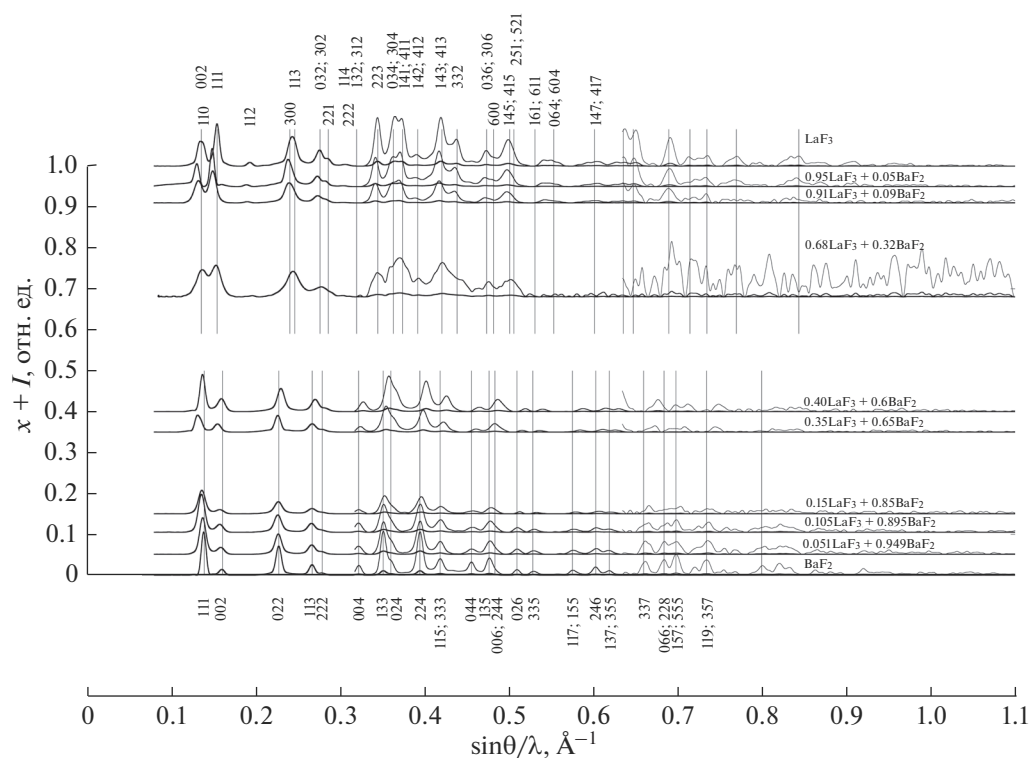


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок нестехеометрических фторидов системы $(\text{Ba}_2\text{F})_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ для $0 \leq x \leq 1$ (в масштабах 1:1, 10:1 и 100:1 — показаны линиями различной толщины в порядке убывания толщины линии). Положения некоторых рефлексов чистых BaF_2 и LaF_3 обозначены вертикальными линиями, подписаны индексы рефлексов.

Управление ходом эксперимента, оперативная визуализация получаемых данных и их последующая обработка оффлайн осуществляются автоматически с помощью разработанного авторами комплекса программ на языках C++ и Python в операционной системе Linux (Ubuntu). Данный программный комплекс позволяет выполнять все необходимые сервисные функции работы с цифро-аналоговым преобразователем (ЦАП) и АЦП, запрашивать у пользователя требуемые режимы работы ЦАП (генерируемых управляющих сигналов отклоняющих катушек) и реализовывать их, осуществлять потоковое считывание информации с АЦП, запись этой информации в неизменном виде на диск и одновременную ее оперативную визуализацию на экране, последующую обработку записанных данных на всех этапах до получения таблицы соответствий индексов hkl рефлексов и интенсивностей. Как онлайн-визуализация, так и последующая “чистовая” обработка полученных экспериментальных данных осуществляются по схожему принципу (речь идет об одномерном эксперименте).

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

С помощью созданного дифрактометра был проведен ряд прецизионных электронографиче-

ских исследований, в которых были получены дифракционные картины с точностью измерения относительных интенсивностей и пространственным (угловым) разрешением существенно лучше, чем в аналогичных измерениях, описанных к настоящему времени в литературе. В результате появилась возможность не только улучшить численные характеристики ранее проведенных измерений, но и выполнить качественно новые эксперименты.

Так, были измерены дальнеугловые рефлексы поликристаллов BaF_2 и LaF_3 [11], ранее недоступные для измерения ввиду их небольшой относительной интенсивности и близкого расположения (несколько десятков у BaF_2 и несколько сотен у LaF_3). Уточнена электронная структура и построены распределения электростатического потенциала в них, по которым возможно определение некоторых физических свойств. Методы получения данных об электронной структуре и их количественного анализа описаны ранее в [12, 13]. Проведены измерения смешанных тройных структур Ba-La-F , представляющих как научный (природа фторионной проводимости), так и практический интерес (создание твердотельных батарей и аккумуляторов). Экспериментальные данные с высокой точностью и пространственным разрешением позволяют проследить дина-

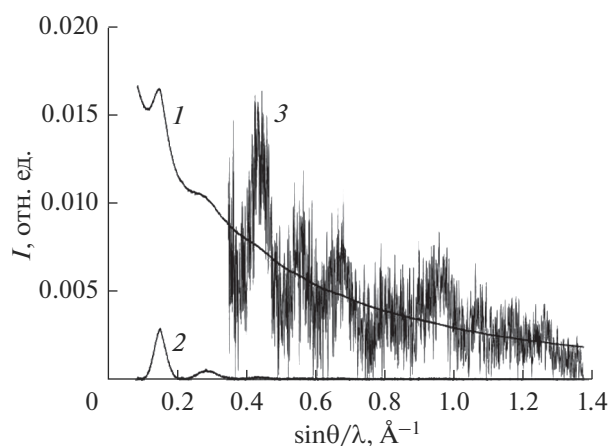


Рис. 3. 1 – исходная экспериментальная кривая, 2 – результат вычитания фона из 1, 3 – результат умножения кривой 2 на 100.

мику изменения структуры материала в зависимости от состава при последовательном варьировании концентраций компонентов (рис. 2). Смещение базовой линии по вертикали для каждого графика пропорционально концентрации LaF_3 .

Были проведены также прецизионные электронно-дифракционные измерения аморфных структур Ge и WO_3 . Благодаря достигнутым техническим возможностям методика, ранее предложенная в [14], была реализована на качественно новом уровне [15]. Так, количество гало в измеренной дифрактограмме WO_3 составляет 11 [16] (рис. 3). По рисунку видно, что кривая 1 практически совпадает с результатом сглаживания кривой 3. Таким образом, удалось измерить детали дифрактограммы, необходимые для вычисления интерференционной функции, вклад интенсивности которых в общую интенсивность в дальнеугловой области составляет около 1% (так как умножали на 100). Это свидетельствует о теоретической возможности извлечь из экспериментальных данных тонкую структурную информацию. Полученные данные позволили построить с высоким разрешением семейство графиков зависимости первого координационного числа от коэффициента нормировки [15] при различных значениях температурного параметра b и найти координационное число с точностью до единиц процентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью повышения точности измерения интенсивностей электронных дифракционных картин проведена глубокая модернизация электронного дифрактометра ЭМР-102 и изучены параметры его работы, создана система регистрации,

функционирующая в одноэлектронном режиме с хорошим временным (60 МГц) и пространственным (десятки тысяч пикселей на 1 \AA^{-1}) разрешением. Для управления отклоняющими катушками и синхронной регистрации временных и координатных параметров каждого события срабатывания детектора электронов разработано специализированное программное обеспечение, контролирующее ход эксперимента и обработку полученных экспериментальных данных. Измерения осуществляются путем последовательного перемещения дифракционной картины с помощью отклоняющих катушек перед неподвижной диафрагмой ФЭУ с регистрацией токов в отклоняющих катушках с частотой 2.5 МГц и сигнала ФЭУ с частотой 60 МГц, с полной записью и последующим анализом полученных данных. Технические подробности созданной авторами системы измерений описаны в [16]. Теоретически в идеальной ситуации такие методики позволяют получить всю необходимую экспериментальную информацию (интенсивность для каждой угловой координаты, т.е. распределение интенсивностей по дифракционной картине – одномерной или двумерной). На практике подобные методики измерений существенно ограничивают точность получаемых данных [16]. Это послужило одной из мотиваций настоящей работы и полностью подтвердилось в ее процессе.

Развитая в работе дифрактометрическая система может быть установлена в просвечивающих электронных микроскопах при наличии в них системы сканирования электронных картин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vainstein B.* Structural Analysis by Electron Diffraction, Oxford: Pergamon, 1964.
2. *Vainshtein B.K., Zvyagin B., Avilov A.S.* // Electron Diffraction Techniques, V. 1. Oxford: Oxford University Press, 1992. P. 216.
3. *Avilov A.S., Kuligin A.K., Pietch U. et al.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 1033.
4. *Жухлистов А.П., Авиллов А.С., Феррарис Д. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 841.
5. *Жухлистов А.П., Звягин Б.Б.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1009.
6. *Жухлистов А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 805.

7. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 976.
8. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 76.
9. <http://www.lcard.ru/products/ltr/ltr34>.
10. <http://www.lcard.ru/products/external/e20-10>.
11. Новикова В.В., Кулыгин А.К., Лепешов Г.Г. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 876.
12. Tsirelson V.G., Avilov A.S., Lepeshov G.G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5068.
13. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Univ. Press. 1990.
14. Васин О.И., Гладышева Г.И., Дагман Э.И. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 446.
15. Васин О.И., Кулыгин А.К., Новикова В.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 743.
16. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325.

Precision Measurements of Intensity in the Electron Diffraction Structure Analysis

A. K. Kulygin¹, *, A. S. Avilov¹, **

¹*Shubnikov's Institute of Crystallography Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: kulygin57@gmail.com*

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

The problem of increasing the accuracy of the electron diffraction experiment, on which the reliability of the study of the nature of chemical bonding and the distributions of the electrostatic potential in nano-objects by this method depends on, was solved. For this, a registration system was created on the basis of the electron diffractometer EMR-102, which operates in a single-electron mode with a high time (60 MHz) and spatial (tens of thousands of steps at 1 \AA^{-1}) resolutions. Specialized software was developed that monitors the progress of the experiment and the processing of the obtained experimental data. With its help, the scanning system is controlled and the time and coordinate parameters of each event of the operation of the electron detector are synchronously recorded. The developed diffractometer was used in a number of precision electron diffraction studies, in which diffraction patterns were obtained with accuracy of measuring relative intensities and spatial (angular) resolution much better, compared to similar measurements described to date in the literature.

Keywords: electron diffraction, structure analysis, electron diffractometer, nano-objects.

УДК 537.534

ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ В РЕЖИМЕ “ТЕРМИЧЕСКИХ ПИКОВ”

© 2020 г. Ю. Кудрявцев^a, *, I. Guerrero^a, R. Asomoza^a, **

^aЦентр исследований и передового обучения Национального политехнического института, департамент электрической инженерии, секция твердотельной электроники, Мехико, 07360 Мексика

*e-mail: yuriyk@cinvestav.mx

**e-mail: rasomoza@cinvestav.mx

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 24.01.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Используемые в современных масс-спектрометрах источники кластерных ионов большой массы (Au, Bi) позволяет предположить, что эмиссия вторичных ионов в них осуществляется преимущественно в режиме термических пиков, в отличие от предыдущего поколения спектрометров, работающих с атомарными ионами цезия и ионами кислорода. В данной работе это предположение проверялось на примере эмиссии 11 имплантированных элементов из GaAs при распылении ионами висмута Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. Полученные данные по факторам относительной чувствительности анализировались с использованием зонной теории полупроводников и предположения о формировании расплава в случае образования термических пиков.

Ключевые слова: термический пик, ВИМС, вторичная ионная эмиссия, GaAs, факторы относительной чувствительности, тонкие пленки, поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096020080117

ВВЕДЕНИЕ

Распыление твердых тел ионными пучками и анализ вторичных ионов составляет физическую основу метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Метод получил широкое распространение в микроэлектронике, геохимии, в том числе изотопной, а также при анализе различных тонких пленок и покрытий. Вплоть до настоящего времени в практическом ВИМС рассматривается модель так называемых линейных каскадов распыления, предложенная Зигмундом (Sigmund) [1]. В рамках этой модели лишь незначительная часть атомов в гипотетическом каскаде столкновений, вызванных первичным ионом, участвует в процессе передачи энергии от иона к атомам твердого тела в результате серии парных столкновений. Однако с появлением новой генерации времяпролетных масс-спектрометров с жидкометаллическими источниками тяжелых ионов (Au^+ , Bi^+) ситуация изменилась радикально: ионы Bi_3^+ и Au_3^+ , используемые для анализа в таких системах, должны при энергиях более 20 кэВ образовывать в приповерхностной области плотных мишеней так называемые “термические пики”. В таких пиках большая часть атомов каскада приходит в движение и говорить о сохра-

нении структуры и свойств твердого тела в таких каскадах на время жизни термического пика, равного порядку нескольких пикосекунд, становится невозможно. Зигмунд и его последователи [1, 2] рассматривают образование плотного горячего газа в термическом пике, а Урбасек (Urbassek) с соавторами и их последователи [3, 4] предполагают образование горячей плазмы.

Мы же (после изучения работы Диас де ла Рубия (Diaz de la Rubia) с соавторами [5]) считаем, что из-за превышения “мгновенной” температуры в каскаде температуры плавления материала [6] образуется локальный расплав. И только лишь для случаев очень высокой температуры каскадов (очень высокой плотности энергии, выделяемой в каскаде) можно ожидать образование плотного газа или плазмы. В данной работе мы рассмотрели экспериментально, как образование термических пиков при ионном распылении влияет на образование вторичных ионов.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Все измерения проводились с использованием времяпролетного масс-спектрометра TOF-SIMS-V компании Ион-ТОФ (ION-TOF). В работе регистрировались вторичные положительные ионы,

эмитированные из центральной части кратера травления при облучении кластерными ионами висмута Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. При этом ионное травление осуществлялось ионами кислорода с энергией 1–2 кэВ. Это так называемый режим “двухпучкового” послойного анализа. В данной работе эмиссия вторичных ионов при распылении кластерами висмута использовалась для сравнения с литературными данными эмиссии вторичных положительных ионов из арсенида галлия при распылении ионами кислорода с энергией 8.5 кэВ. В последнем случае предполагается образование строго линейных каскадов.

В работе [7] авторы, анализируя энерго-спектры вторичных атомов, показали, что при распылении тяжелыми кластерными ионами (Au_3^-) уже при 15 кэВ наблюдается “смешанный” режим распыления, когда линейные каскады и термические пики формируются одновременно. Это происходит из-за статистического характера распыления, когда существует некоторое распределение каскадов по их мгновенной температуре. Важно отметить, что доля нелинейного распыления растет с ростом энергии первичных кластерных ионов. Мы использовали в данной работе чуть более тяжелые кластеры с вдвое большей энергией: ионы Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. Исходя из этого, мы предполагали, что в процессе взаимодействия с GaAs таких кластерных ионов образуются преимущественно термические пики.

В качестве экспериментальных образцов использовались кристаллы GaAs, имплантированные ионами элементов: H, B, C, N, F, Mg, Si, P, и K. Такой набор элементов вместе с элементами матрицы (Ga и As) позволяет нам изучить зависимость выхода распыления вторичных положительных ионов от потенциала ионизации анализируемого элемента для практически всего “диапазона” последнего: от 4.3 эВ (K) до 17.4 эВ (F). В данной работе мы на основе известных доз имплантации определяли факторы относительной чувствительности для имплантированных элементов после измерения кратеров травления игольчатым профилометром Dektak-XT компании Брукер (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы предполагаем в настоящей работе, что формирование вторичных ионов в процессе анализа образцов ионами Bi_3^+ с энергией 30 кэВ происходит в режиме термических пиков. Для проверки этой гипотезы мы сравнили масс-спектры арсенида галлия, полученные в данной работе с использованием пульсирующего пучка висмута, с масс-спектром, полученном при распылении

GaAs ионами O_2^+ с энергией 8.5 кэВ [8]. Поверхность GaAs предварительно подвергалась травлению пучком ионов цезия с энергией 500 эВ. На рис. 1 приведена зависимость интенсивности вторичных кластерных ионов $\text{Cs}_i\text{Ga}_j\text{As}_k^+$ (где $i, j, k = 1, 2, 3$) от числа атомов в кластере. Как известно, эмиссия кластеров из мишени при распылении в режиме линейных каскадов описывается рекомбинационной моделью Герхард (Gerhard) [9], согласно которой интенсивность распыленных кластеров падает на 1.5–2 порядка при увеличении числа атомов в кластере [8]. В случае же появления нелинейных эффектов число многоатомных кластеров резко увеличивается [10]. При этом их образование описывается уже в рамках модели ударных волн (shockwave) [11] или аналогичных моделей [12]. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) показывают радикальное различие в эмиссии многоатомных кластеров при распылении кластерами висмута в сравнении с распылением ионами кислорода O_2^+ с энергией 8.5 кэВ [8] (в нашем случае она хорошо описывается экспонентой). Суммирование Ga и As-содержащих кластеров вполне оправдано их практически равной массой (70 атм. и 75 атм.) и близкими значениями энергий поверхностной связи этих элементов. То есть, полученный нами масс-спектр с таким количеством интенсивных многоатомных кластеров можно считать экспериментальным подтверждением образования преимущественно термических пиков при распылении GaAs ионами Bi_3^+ . При этом для окончательного подтверждения необходимо измерение энерго-распределения вторичных ионов, однако такие данные не могут быть получены во времяпролетном масс-спектрометре.

На рис. 2 представлены факторы относительной чувствительности (RSF) имплантированных элементов, изучаемых в данной работе, от их потенциала ионизации (IP). Также на рисунке представлены RSF для этих же элементов, измеренных при распылении GaAs ионами O_2^+ с энергией 8.5 кэВ, полученные из работы [8]. В целом, можно констатировать схожую (экспоненциальную) зависимость ионизации от IP. Разница наблюдается только для элементов с большим потенциалом ионизации – в первую очередь галогенов (F).

На рис. 3а, 3б показан профиль распределения фтора, имплантированного в GaAs, измеренный в виде отрицательных (а) и положительных (б) ионов при распылении ионами Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. В случае вторичных положительных ионов эмиссия фтора F^+ практически не наблюдается. Оцененный по фоновому сигналу фактор чувствительности фтора приведен на рис. 2 (точка выделена кругом), его величина как минимум на

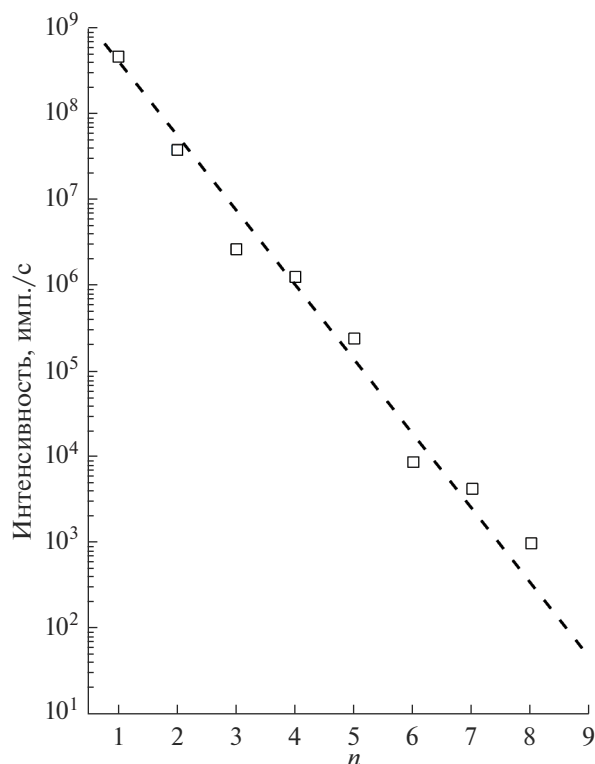


Рис. 1. Зависимость выхода кластеров типа $Cs_7Ga_7As_k^+$ от числа атомов в кластере при распылении GaAs ионами Bi_3^+ .

полтора порядка превышает RSF, полученный при распылении ионами кислорода. Прежде, чем предложить причину такого различия, надо рассмотреть и объяснить поведение RSF для элементов с IP, который выше, чем приблизительно 11.5 эВ. Выход распыления ионов для элементов с малыми IP демонстрирует экспоненциальную зависимость от IP. Однако для элементов с $IP > 11.5$ эВ практически для всех полупроводниковых мишеней наблюдается значительный рост выхода распыления (и уменьшение RSF) вторичных ионов (Fig. 3.3A. в работе [8]). В литературе пока не предложено никакого объяснения этого роста ионизации для элементов с высоким потенциалом ионизации.

Для начала мы рассмотрели энергетическую диаграмму GaAs для случая распыления ионами кислорода (рис. 4а). Как известно, распыление ионами кислорода приводит к увеличению работы выхода поверхности, что в свою очередь ведет к росту эмиссии положительных вторичных ионов. Для электронного обмена между поверхностью и отлетающим атомом важно наличие вакансий на энергетических уровнях, соответствующих уровню энергии в изолированном атоме на критическом расстоянии от поверхности, где прекращается электронный обмен. На рис. 4а по-

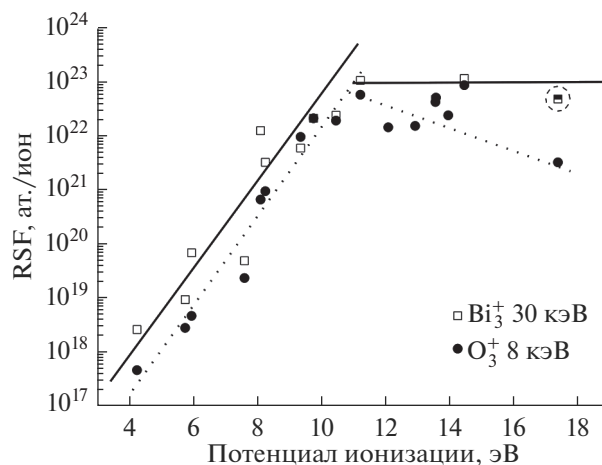


Рис. 2. Факторы относительной чувствительности имплантированных элементов, полученные в данной работе в сравнении с полученными при распылении ионами кислорода. Для фтора (выделено кружком) значение RSF не определено и оценено по пределу обнаружения фтора в данном режиме.

казаны схематически уровни энергии в отлетающих атомах с разными потенциалами ионизации и положение уровней энергии в твердом теле с учетом загиба зон, вызванных имплантацией кислорода и образование оксидов. Ионное обучение и генерация каскадов столкновений приводит в числе прочего к электронным переходам между валентной зоной и зоной проводимости, с образованием неравновесных свободных электронов в зоне проводимости и вакансий в валентной зоне. Это однозначно подтверждается экспериментально эмиссией вторичных электронов [13] и электромагнитного излучения с различной длиной волны [14]. Все эти излучения вызваны рекомбинацией возбужденных электронов в приповерхностном слое. Положение потолка валентной зоны в $(GaAs)_xO_y$ -слое зависит от концентрации кислорода в имплантированном слое и значительно отличается от таковой в исходном GaAs. Как показано на рис. 4а для случая линейных каскадов, положение уровня энергии электрона в отлетающем атоме с высоким IP соответствует положению у потолка валентной зоны мишени. Этим мы объясняем повышение вероятности ионизации для таких элементов. Для элементов с более низким IP уровни энергии в отлетающем атоме, находящемся на критическом расстоянии, располагаются напротив запрещенной зоны, то есть там, где нет разрешенных уровней. В этом случае должны происходить не только переход электрона с атомного уровня на энергетический уровень в твердом теле (процессе туннелирования электрона), но и передача части энергии другой частице, необходимая для того, чтобы такой переход стал возможен согласно законам сохра-

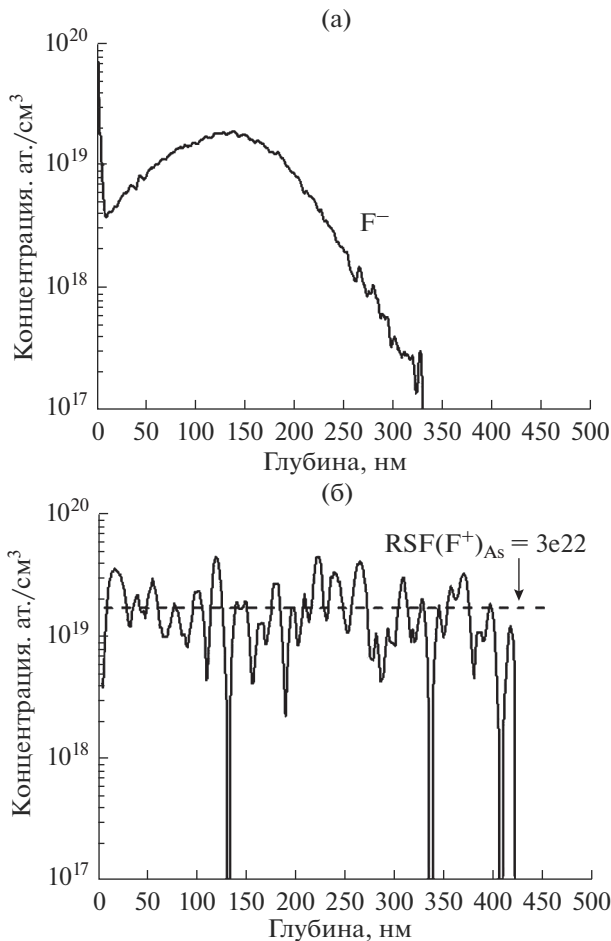


Рис. 3. Профиль распределения фтора в GaAs, измеренный с отрицательными (а) и положительными (б) ионами фтора.

нения энергии и импульса. Вероятность такого перехода уменьшается по сравнению с “обычным” туннелированием (без участия второй частицы) в случае элементов с очень низким ИР, для которых возможен электронный переход с атомного уровня на уровень энергии в зоне проводимости (щелочи). Таким образом, увеличение ионизации (и уменьшение RSF) для галогенов и неметаллов, распыленных из полупроводников, связано с электронными переходами непосредственно в валентную зону полупроводника, где имеются вакансии, образованные в процессе атомных столкновений в каскаде в приповерхностной области. Теперь рассмотрим случай термических пиков.

В случае образования расплава мы можем предположить исчезновение на время жизни термического пика запрещенной зоны как таковой. Действительно, в твердом теле запрещенная зона появляется в результате формирования периодического потенциального поля. При коллектив-

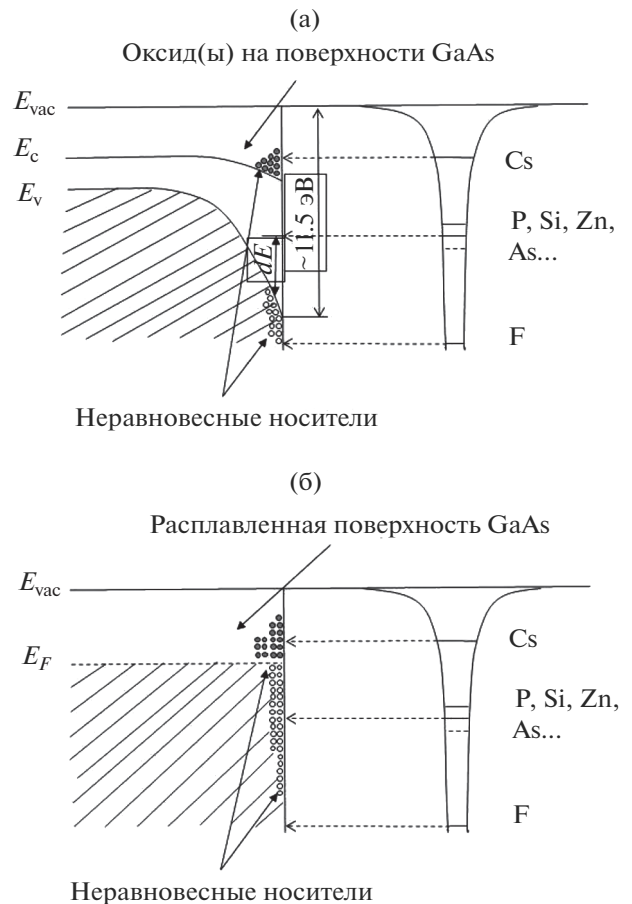


Рис. 4. Схематическое изображение энергетической диаграммы арсенида галлия при облучении ионами кислорода с образованием окисного слоя (а) и ионами висмута Bi_3^+ в режиме термических пиков с образованием расплавов (б).

ном движении атомов в термическом пике такого строго периодического потенциала уже нет, так как, по сути, мы имеем квазижидкое состояние материала. То есть, мы можем предположить “слияние” валентной зоны и зоны проводимости в одну зону, как в случае металлов, и модель “желе” выглядит более адекватной для описания электронной структуры такой поверхности. Однако, при таком рассмотрении с ростом ИР элемента положение энергетического уровня в нем на критическом расстоянии будет все ниже по отношению к уровням энергии на поверхности, где имеются вакансии (рис. 4б). Иначе говоря, с ростом ИР вероятность ионизации должна уменьшаться, как и для элементов с более низким ИР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распыление кристалла GaAs кластерными ионами висмута Bi_3^+ с энергией 30 кэВ происходит в режиме с преимущественным образованием

термических пиков. В работе получены экспериментальные факторы относительно чувствительности для 11 элементов в кристалле GaAs. Сравнение этих данных с RSF для тех же элементов, эмитирующих при распылении ионами кислорода с энергией 8.5 кэВ, показывает, что принципиальная разница появляется только для элементов с потенциалом ионизации более 11.5 эВ. Для таких элементов вероятность ионизации резко уменьшается, что в работе объяснено с точки зрения зонной теории твердого тела и формирования расплавов в случае термических пиков.

Для углубленного анализа влияния эффекта термических пиков на эмиссию вторичных ионов мы планируем повторить измерения при повышенной температуре мишени для того, чтобы гарантированно обеспечить режим термических пиков и получить полностью “жидкую” поверхность, с которой происходит эмиссия вторичных ионов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М. Avendano и G. Ramirez (оба из IE-SEES, Cinvestav-IPN) за помощь в подготовке экспериментальных образцов и за измерение экспериментальных кратеров. Ю.К. выражает благодарность фонду Conacyt (Mexico), грант № 2018-000007-01EXTV-00214 за финансовую поддержку данной работы. I.G. выражает благодарность фонду Conacyt (Mexico), грант 000329 за финансовую поддержку ее участия в данном исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sigmund P.* “Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts”, In *Sputtering by Particle Bombardment I* / Edited by *R. Behrisch*. Berlin: Springer-Verlag, 1981. P. 18
2. *Benninghoven A., Rudenauer R.G., Werner H.W.* Secondary Ion Mass Spectrometry. Basic Concepts, Instrumental Aspects, Application and Trends. John Wiley & Sons, 1987. 506 p.
3. *Urbassek H.M., Minchl J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 22. P. 480. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90146-7)
4. *Белых С.Ф., Толстогузов А.Б., Лозован А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. В. 9. С. 712. <https://doi.org/10.7868/S0370274X15090118>
5. *Diaz de la Rubia T., Averbach R.S., Benedek R., King W.E.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59(17). P. 1930. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1930>
6. *Kudriavtsev Yu., Asomoza R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 3540. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.05.125>
7. *Samartsev A.V., Wucher A.* // Appl. Surf. Sci. 2006. 252. P. 6470. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.065>
8. *Wilson R.G., Stevie F.A., Magee C.W.* A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis. N.Y.: John Wiley and Sons, 1989. P. 543.
9. *Gerhard H.* // Z. Physik. 1975. B22. P. 31. <https://doi.org/10.1007/PL00020765>
10. *Hofer W.O.* Angular, Energy, and Mass Distribution of Sputtered Particles, in *Sputtering by Particle Bombardment III.* / Eds. Behrisch R., Wittmaack K. in *Topics in Applied Physics*. V. 64 (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, 1991.
11. *Bitenskii I.S., Parilis E.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 21. P. 26. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90135-2)
12. *Белых С.Ф., Толстогузов А.Б., Лозован А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2014. Т. 145(3). С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0044451014040065>
13. *Ruano G., Ferrón J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 4888. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.08.008>
14. *Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Соломонов В.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 1. С. 86.

Investigation of Secondary Ion Emission in the “Thermal Spike” Regime

Yu. Kudriavtsev¹ *, I. Guerrero¹, R. Asomoza¹ **, **

¹Departamento IE-SEES, Cinvestav-IPN, México, DF 07360 México

*e-mail: yuriyk@cinvestav.mx

**e-mail: rasomoza@cinvestav.mx

Sources of heavy cluster ions (Au, Bi) used in modern mass spectrometers suggest that the emission of secondary ions is carried out in the thermal spike regime predominantly, in contrast to the previous generation of spectrometers working with atomic cesium ions and oxygen ions. In this work, this assumption was verified by the example of the emission of 11 implanted elements from GaAs when sputtered by bismuth Bi₃⁺ ions with an energy of 30 keV. The obtained data on the relative sensitivity factors were analyzed using the band theory of semiconductors and assumptions about the formation of a melt in the case of the formation of thermal spikes.

Keywords: thermal spike, SIMS, secondary ion emission, GaAs, relative sensitivity factors.

УДК 533.924

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КРЕМНИЙ ИОНОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ

© 2020 г. А. А. Сычева^{а, *}, Е. Н. Воронина^{а, б}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119234 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: sycheva.phys@gmail.com

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 28.02.2020 г.

Моделирование воздействия ионов инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) с энергией 50–500 эВ на кристаллический кремний проводилось методом молекулярной динамики с накоплением повреждений. На основании выполненного анализа структурных изменений приповерхностных слоев материала продемонстрированы существенные различия в механизмах повреждения кремния легкими и тяжелыми частицами. Показано, что при воздействии на материал ионов Хе и в особенности ионов Не внедренные в материал атомы образуют наиболее крупные кластеры.

Ключевые слова: физическое распыление, сегрегация поверхности, моделирование, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S1028096020080166

ВВЕДЕНИЕ

Физическое распыление, при котором под действием потока налетающих частиц происходит эмиссия атомов из приповерхностных слоев мишени, находит применение в современных технологических процессах, в том числе при плазменной обработке материалов. Одной из ключевых задач микро- и нанoeлектроники является реализация технологии атомно-слоевого травления, позволяющей удалять отдельные приповерхностные слои обрабатываемых материалов при обеспечении селективности воздействия на них частиц плазмы. Отличительной особенностью используемых процессов является низкая энергия налетающих ионов, которая обычно составляет от нескольких десятков до сотен электронвольт.

Кремний является одним из наиболее широко применяемых в современной микроэлектронике материалов. К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных о физическом распылении кремния при энергиях ионов свыше 1 кэВ [1–3], которые хорошо согласуются с теорией распыления Зигмунда на основе модели линейного каскада [4]. Однако для энергий вблизи порогового значения существующие

экспериментальные данные весьма разрознены и в некоторых случаях противоречивы [5–7]. Теоретическое описание воздействия низкоэнергетических ионов на кремний также затруднено, поскольку приближения, используемые в модели линейного каскада, не выполняются [8, 9]. Так, в рамках теории Зигмунда предполагается, что число распыленных атомов мишени в результате воздействия иона пропорционально энергии E_{dep} , выделяющейся в небольшой приповерхностной области материала вблизи точки удара. В работах [8, 9] было показано, что для низких энергий ионов зависимость коэффициента распыления от E_{dep} не является линейной, а форма пространственной области, в которой преимущественно выделяется энергия иона, зависит от типа, энергии и угла падения налетающей частицы, а также плотности материала мишени. Например, при нормальном падении на поверхность кристаллического кремния ионов Хе с энергией 250 эВ указанная область является эллипсоидом, большая ось которого направлена вглубь материала, а для ионов Аг той же энергии близка к правильной сфере [8]. Таким образом, для исследования механизмов воздействия на материал ионов низких

энергий (менее 500 эВ) необходимо использование иных подходов.

Компьютерное моделирование бомбардировки ионами инертных газов поверхностей различных материалов рассматривается в настоящее время как достаточно надежный инструмент для изучения механизмов такого воздействия. Для моделирования физического распыления материалов используется два основных подхода: метод молекулярной динамики (МД) и метод Монте-Карло на основе приближения независимых парных соударений [10–12]. Принципиальным отличием МД-подхода является возможность учета в МД многочастичного взаимодействия, что может иметь существенное значение при низких энергиях ионов и в особенности вблизи пороговой энергии распыления.

Во многих работах [3] МД-моделирование воздействия ионов на материал проводилось без накопления повреждений, т.е. налетающие ионы взаимодействовали с неповрежденной поверхностью. Однако длительное воздействие ионов на кристаллический кремний приводит к накоплению налетающих частиц в приповерхностных слоях материала и образованию аморфного слоя, толщина которого зависит от энергии налетающих ионов. Этот слой содержит большое количество дефектов, его наличие облегчает проникновение ионов в верхние слои материала и может способствовать усилению распыления [13]. Воздействие ионов инертных газов с энергиями выше нескольких килоэлектронвольт также часто вызывает образование внутри материала полостей, заполненных имплантированными ионами. Указанные процессы могут оказывать существенное влияние на свойства облучаемого материала, поэтому детальное изучение их механизмов при низких энергиях налетающих ионов является ключевым для разработки технологии создания наноразмерных элементов электроники. Таким образом, для исследования таких важных эффектов, как формирование аморфного слоя, накопление налетающих частиц в приповерхностных слоях и формирование кластеров, необходимо учитывать изменения структуры материала-мишени, вызванных последовательными ударами ионов [13–16].

В данной работе было проведено МД-моделирование воздействия ионов инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) с энергиями 50–500 эВ на поверхность (001) кристаллического кремния под углом 0° .

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При низких энергиях ионов их потери энергии в веществе dE/dx определяются в основном упругими процессами, в то время как потери на иони-

зацию атомов мишени существенно меньше (например, для Xe с $E = 200$ эВ упругие и ионизационные потери, рассчитанные с помощью SRIM, составляют 18.7 и 1.3 эВ/Å). Для ионов He доля неупругих потерь энергии заметно выше (~34% при 200 эВ), однако величина этих потерь весьма мала (на основании оценки SRIM – 2.2 эВ/Å). Таким образом, потерями энергии ионов на ионизацию мишени можно пренебречь, и использование метода МД без учета неупругих взаимодействий является вполне оправданным для ионов с энергией менее 500 эВ.

Для МД-моделирования взаимодействия ионов Ne, Ar, Kr, Xe с материалом были созданы мишени кристаллического кремния размером $5.4 \times 5.4 \times 5.4$ нм, что соответствует $10 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек кристаллической решетки Si. В случае воздействия на материал ионов He глубина мишени была увеличена в 2 раза, и ее размеры составили $5.4 \times 5.4 \times 10.8$ нм. Исходная ячейка моделирования была построена таким образом, чтобы поверхность кремния (001) располагалась перпендикулярно оси Z под вакуумным давлением высотой в 10 элементарных ячеек. Вдоль осей X и Y были наложены периодические граничные условия с целью имитации бесконечно большой поверхности материала. Нижний слой атомов толщиной 0.5 нм был зафиксирован в течение всего процесса моделирования. Перед началом моделирования воздействия ионов температура мишени составила 300 К. Взаимодействие между атомами Si в кристаллическом кремнии определялось силовым полем Стиллинжера-Вебера [17]. Потенциал Мольера описывал взаимодействие между ионами и ионов с исследуемым материалом (постоянную экранирования рассчитывали по модели Фирсова) [10].

В настоящей работе МД-моделирование производилось с накоплением повреждений, как, например, в [14–16]. Использование такого подхода обусловлено необходимостью исследования изменений в морфологии материала под действием ионов. Каждую 21 пс в верхней части ячейки создавался ион со случайными координатами и с заданной скоростью, направленной перпендикулярно поверхности. При этом полагалось, что заряд налетающего иона нейтрализуется перед ударом, и далее происходит взаимодействие нейтрального атома с материалом. Если воздействие приводило к вылету атома Si или He/Ne/Ar/Kr/Xe с поверхности, то такой атом считался распыленным (для Si) или отразившимся (для He/Ne/Ar/Kr/Xe) и удалялся из системы в тот момент, когда расстояние между ним и поверхностью превышало 1.5 нм. Подавление перегрева материала осуществлялось благодаря периодическому воздействию на систему внешнего термостата в соответствии со следующим алгоритмом, использованным в [15]: первые 3.5 пс с момента генерации

Таблица 1. Параметры физического распыления кремния различными ионами, рассчитанные для дозы $3.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Ион	E , эВ	Y	Y_{SRIM}	Y_{exp}	Y_{ion}	E_{dep}/E , %	E_{pike} , эВ
He	50	~0	0.04	—	0.75	79.2	1.4
	100	0.06	0.01	~0–0.018	0.51	82.2	1.2
	200	0.07	0.14	0.026–0.007	0.35	66.3	0.6
Ne	50	~0	0.16	—	0.99	90.4	1.9
	100	0.11	0.28	0.043	0.97	95.5	1.4
	200	0.26	0.45	0.17	0.93	98.2	0.9
Ar	50	~0	0.02	—	0.99	96.2	1.6
	100	0.05	0.06	0.048–0.083	0.99	98.3	1.2
	200	0.21	0.15	0.16–0.31	0.96	99.3	0.8
Kr	50	~0	—	—	0.98	97.2	1.2
	100	0.09	0.02	—	0.93	99.0	0.6
	200	0.11	0.07	—	0.91	99.7	0.4
Xe	50	~0	—	—	0.91	98.0	0.6
	200	0.06	0.04	0.08	0.81	99.9	0.3

иона термостат не использовался, а во второй половине цикла к системе применялся термостат Берендсена при температуре 300 К для того, чтобы охладить материал до указанной температуры. Временной шаг интегрирования был определен как промежуток, за который изменение координат атома не превышает постоянную решетки, и был выбран равным 0.1 фс. Полученная в конце цикла структура рассматривалась как исходная поверхность для следующего удара, и процесс повторялся до достижения необходимого значения дозы.

Вычисления выполнялись с помощью свободного программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [18] с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [19]. Моделирование воздействия ионов на кремниевые подложки было выполнено для 1000 последовательных ударов, что соответствует дозе (интегральному по времени потоку ионов на единицу площади поверхности) $3.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Визуализация кремниевых мишеней и анализ результатов расчетов выполнялся с помощью программы OVITO [20]. Усредненная локальная температура области материала определялась в соответствии с алгоритмом, предложенным в [21]: с помощью OVITO была определена средняя кинетическая энергия атомов, заключенных в сферу, радиус которой был равен периоду кристаллической решетки кремния, и атом, расположенный в центре указанной сферы, считался “расплавленным”, если его локальная температура превышала температуру плавления кремния (1688 К).

Для определения величины аморфного слоя, образовавшегося на поверхности кремния в ре-

зультате воздействия ионов, был использован алгоритм извлечения дислокаций (Dislocation Extraction Algorithm) [22], реализованный в программе OVITO. Длина свободного пробега налетающих частиц в кремнии определялась как среднее арифметическое взвешенное из глубин проникновения внедренных в материал ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, воздействие пучком ионов на материал может сопровождаться физическим распылением атомов мишени, если энергия налетающих частиц выше порогового значения, что для кристаллического кремния составляет ~50 эВ [23]. В табл. 1 указаны полученные в результате моделирования коэффициенты физического распыления Y , рассчитанные как число распыленных атомов материала, приходящихся на один ион. Приведенные значения Y соответствуют динамическому равновесию, которое устанавливается в системе после завершения формирования аморфного слоя на поверхности мишени. Дальнейшее возрастание числа падающих ионов не приводит к заметным изменениям в интенсивности распыления.

Хорошо видно, что в рассматриваемом диапазоне энергий налетающих ионов рассчитанные значения коэффициента распыления соответствуют экспериментальным данным Y_{exp} , представленным в работах [24, 25]. При этом величина Y в существенной степени определяется отношением масс иона M_i и атомов мишени M_{Si} и принимает максимальное значение для ионов Ne и Ar, для которых $M_i/M_{\text{Si}} \sim 1$. Немонотонная зависимость коэффициента распыления от массы иона обу-

Таблица 2. Параметры модифицированного слоя кристаллического кремния для энергии налетающих ионов 200 эВ, рассчитанные с помощью SRIM и МД (доза $3.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$)

Ион	$R_{\text{SRIM}} \pm \Delta R, \text{ нм}$	$R \pm \Delta R, \text{ нм}$	$h, \text{ нм}$	$K, \%$
He	4.4 ± 2.6	3.45 ± 1.9	4.2	33
Ne	1.6 ± 0.9	1.4 ± 0.8	1.5	30
Ar	1.6 ± 0.6	1.0 ± 0.4	1.1	49
Kr	2.1 ± 0.4	1.1 ± 0.4	1.5	14
Xe	2.7 ± 0.4	1.5 ± 0.4	2.0	10

словлена тем, что при низких энергиях налетающих ионов длина их пробега R в материале (табл. 2) определяется, в первую очередь, упругими потерями энергии, которые зависят от массы иона не монотонно. Глубина проникновения ионов Ne является максимальной за счет низких потерь энергии и малого размера, что позволяет имплантированным атомам легко перемещаться между кристаллическими ячейками кремния. Масса ионов Ne и Ar близка к массе атома Si, поэтому их пробег в материале примерно одинаков, в то время как для более тяжелых ионов (Kr, Xe) глубина проникновения увеличивается с ростом массы иона. Для сравнения в табл. 1, 2 приведены результаты расчета коэффициента распыления и глубины пробега с помощью программы SRIM [12] на основе метода Монте-Карло. Хорошо видно, что результаты, полученные в данной работе, лучше соответствуют экспериментальным данным.

В общем случае ион, налетающий на поверхность мишени, может испытать отражение, проникнуть в приповерхностные слои и вылететь обратно, либо остаться в материале. Энергетические спектры ионов с исходной энергией 200 эВ, вылетевших с поверхности кремния, представлены на рис. 1. Из рис. 1а и табл. 1, в которой указаны величины коэффициента отражения ионов от поверхности кремния $Y_{\text{ион}}$, видно, что значительный вклад в спектр легких ионов Ne вносят отраженные от мишени частицы с энергией в диапазоне $\sim 20\text{--}160$ эВ, поэтому энергия E_{dep} , передаваемая ионом Ne атомам мишени, оказывается относительно низкой (табл. 1). Для ионов, масса которых превышает массу атома Si, отражение практически отсутствует, величина E_{dep} возрастает, а количество ионов Ne, Ar, Kr, Xe, покидающих поверхность с энергией более 4 эВ, мало (рис. 1б). С ростом энергии ионы глубже проникают в материал, что приводит к увеличению E_{dep} и смещению положения максимума энергетического спектра вылетающих ионов E_{pike} в область меньших энергий (табл. 1).

Особенности перемещения ионов и выделения энергии в материале иллюстрирует рис. 2, на

котором приведены снимки ячейки моделирования через 100, 500 и 1000 фс после удара налетающего иона с $E = 200$ эВ. Более темным цветом выделены так называемые “расплавленные” атомы, для которых усредненная кинетическая энергия соответствует температуре, превышающей температуру плавления материала мишени (1688 К). Такие области локального “перегрева” материала практически совпадают с пространственным распределением области выделенной энергии, а их размер наглядно характеризует интенсивность передачи энергии атомам мишени [21, 26, 27]. Как видно из рис. 2, через 100 фс ион Ne успевает преодолеть достаточно большое расстояние в кремнии и передать свою энергию большому числу атомов, однако уже через 500 фс ион практически полностью теряет свою энергию, а области “локального перегрева” исчезают. В то же время воздействие иона Xe такой же первоначальной энергии приводит к образованию значительно более обширной области “перегрева”, которая сохраняется в течение длительного промежутка времени.

Различия в механизмах взаимодействия ионов инертных газов с кремнием проявляются в структуре приповерхностных слоев материала. Как видно из рис. 3, слой кремния, содержащий имплантированные ионы, включает в себя аморфную область, граница которой обозначена черной сплошной линией, а также ниже лежащий слой, содержащий точечные дефекты кристаллической решетки. Толщина аморфного слоя h , определяется средней глубиной проникновения ионов (табл. 2). Доля ионов K , имплантированных в материал ниже границы аморфного слоя, в существенной степени зависит от типа иона, как видно из рис. 3 и табл. 2. Тяжелые ионы Kr и Xe, проникая в кремний, создают много дефектов, поэтому вне аморфного слоя находится только 10 и 14% атомов Xe и Kr соответственно. Для легких ионов Ne и He аналогичная величина составляет около 30%, а соотношение толщин аморфной и кристаллической областей модифицированного слоя примерно равно $\sim 1 : 1$.

Представленные на рис. 3 снимки кремниевых мишеней демонстрируют, что интенсивность накопления ионов в приповерхностных слоях материала различна для разных ионов. Рассчитанные зависимости числа имплантированных ионов от дозы, приведенные на рис. 4, подтверждают этот вывод. Небольшая глубина проникновения облегчает вылет имплантированного иона с поверхности, поэтому число внедренных атомов N минимально для Ar и максимально для Ne. В случае Ne процесс накопления является наиболее интенсивным и не достигает насыщения в рассматриваемом диапазоне значений дозы. Более того, по мере облучения большое число имплантированных атомов Ne приводит к повышению уров-

ня поверхности относительно первоначального положения. В случае остальных ионов процесс накопления практически не влияет на положение уровня поверхности. Из рис. 4а также видно, что процесс накопления ионов в кристаллическом кремнии имеет нелинейный характер. При малых значениях дозы происходит активный рост числа налетающих частиц в материале, далее достигается состояние динамического равновесия, при котором число ионов, имплантированных в материал, колеблется вокруг некоторого среднего значения N_{av} . На основании этих значений для каждого иона была рассчитана равновесная поверхностная плотность a , численно равная числу имплантированных атомов, приходящемуся на единицу площади поверхности мишени. Значения поверхностной плотности для случая $E = 200$ эВ даны в табл. 3.

Приведенные на рис. 3 и 4 результаты МД-моделирования позволяют сделать вывод, что в процессе облучения имплантированные ионы способны перемещаться в приповерхностных слоях материала, сближаясь друг с другом и образуя кластеры. Подобное явление также наблюдалось экспериментально при воздействии ионов Ag, Kг и Хе с энергиями более 1 кэВ, причем размер кластеров увеличивается с ростом концентрации внедренных атомов и зависит от энергии налетающих частиц [2, 28–30]. Например, для атомов Ag, имплантированных в кремний, было показано, что при энергии 3 кэВ средний диаметр образующихся кластеров, определенный с помощью просвечивающего электронного микроскопа, составил ~ 1 нм [2]. При более низких энергиях кластеры Ag не были обнаружены, однако накопление Ag в кремнии наблюдалось даже при 100 эВ [31], а образование кластеров может происходить при поверхностной плотности имплантированных атомов $\sim 10^{14}$ см $^{-2}$ [32]. Активное накопление налетающих частиц и образование так называемых “пузырей”, состоящих из внедренных атомов, под воздействием ионов He наблюдалось экспериментально в различных кремнийсодержащих материалах (Si, Si $_3$ N $_4$) в более широком диапазоне энергий налетающих ионов 0.45–10 кэВ [33, 34]

Анализ результатов выполненного МД-моделирования позволил выявить особенности процессов кластеризации различных ионов. В табл. 3 приведено общее число кластеров, обнаруженных в материале $N_{clusters}$, максимальное количество атомов в кластере n_{max} , а также среднее число атомов в одном кластере n_{av} . Указанные параметры были рассчитаны для структур, полученных под воздействием ионов с энергией 200 эВ и соответствующих состоянию динамического равновесия, т.е. выполнено условие: $N = N_{av}$ (для He параметры были определены при максимальной

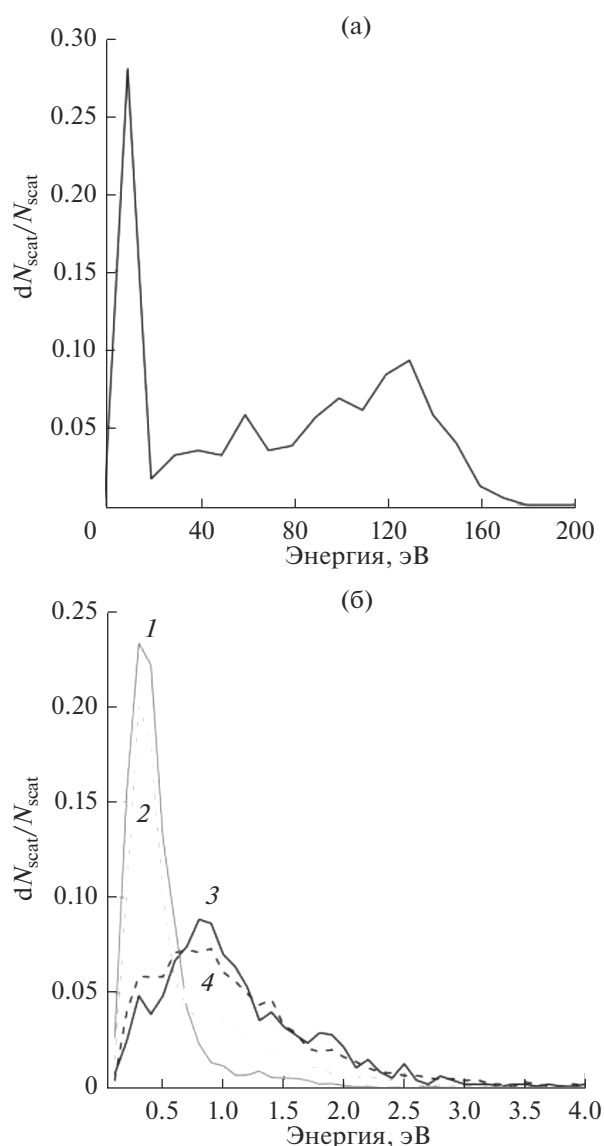


Рис. 1. Энергетические спектры атомов He (а) и Ne, Ag, Kг, Хе (б), выбиваемых с поверхности материала под воздействием ионов с энергией 200 эВ в различных диапазонах: а – 0–160 эВ; б – 0–4 эВ (Хе – кривая 1, Kг – кривая 2, Ag – кривая 3, Ne – кривая 4).

дозе 5.1×10^{15} см $^{-2}$). Представленные данные демонстрируют, что интенсивность образования кластеров и их размер определяется значением поверхностной плотности a , которая для всех рассматриваемых случаев превышает величину 10^{14} см $^{-2}$. Наиболее активно процессы кластеризации протекают для He и Хе, причем средний размер кластеров He примерно в 2 раза превышает размер кластеров Хе, а слабее всего – для Ag. Следует отметить, что среднее число атомов Ag, Ne и Kг в кластерах в состоянии динамического равновесия равно 3–5, поэтому средний размер таких структур довольно мал (до 0.5–0.6 нм). Этот

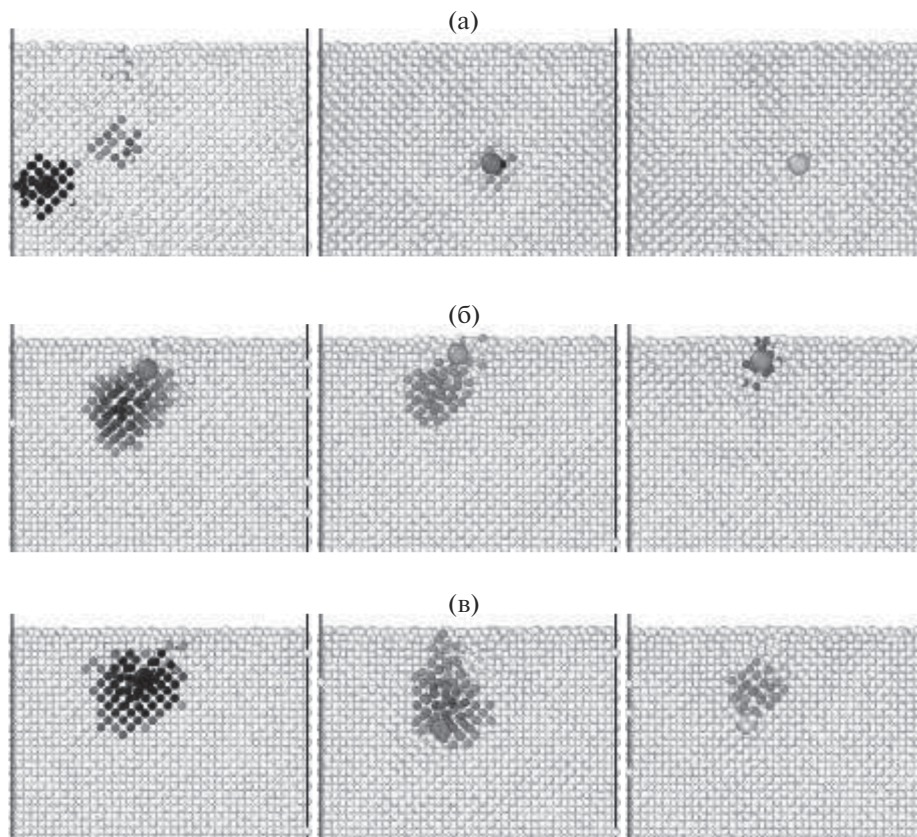


Рис. 2. Снимки кремниевых мишеней (вид сбоку) через 100 (слева), 500 (посередине) и 1000 фс (справа) после удара иона He (а), Ag (б) и Xe (в). Средняя локальная температура “расплавленных атомов” показана оттенками серого: светло-серый цвет соответствует температуре 1700 К, черный – 5000 К.

факт может объяснить отсутствие экспериментальных подтверждений образования кластеров Ag при энергиях ниже 1 кэВ. На основании данных табл. 3 также можно объяснить наблюдаемые на рис. 4 флуктуации числа имплантированных атомов N : они определяются размерами образующихся кластеров, поскольку попадание налетающего иона в область вблизи крупного кластера способно инициировать вылет сразу нескольких имплантированных атомов, в результате чего величина N резко уменьшается. Подобное явление

было подробно изучено в работе [35] для случая воздействия на кремний ионов Ag.

Важной характеристикой процессов кластеризации является среднее расстояние между соседними атомами в кластерах. Как было показано в [28], кластеры атомов Ag, сформированные в кремнии при воздействии ионов с энергией 40 и 130 кэВ находятся под давлением. В настоящей работе для рассматриваемых кластерных структур были построены радиальные функции распределения (РФР), характеризующие вероятность частиц быть обнаруженными на различных расстояниях.

Таблица 3. Параметры кластеров имплантированных атомов инертных газов, образовавшихся в приповерхностных слоях кремния, для энергии налетающих ионов 200 эВ

Ион	$N \pm \Delta N$	N_{clusters}	n_{max}	n_{av}	$R_{\text{RDF}}, \text{Å}$	$R_0, \text{Å}$	$a, 10^{14} \text{ атом/см}^2$
He	1144	45	196	17	3.6	2.98	38.8
Ne	72 ± 8	9	5	4	3.2	3.15	2.4
Ar	40 ± 5	3	4	3	3.1	3.76	1.4
Kr	85 ± 11	9	7	5	3.2	4.04	2.9
Xe	187 ± 15	15	31	9	2.9	4.36	6.3

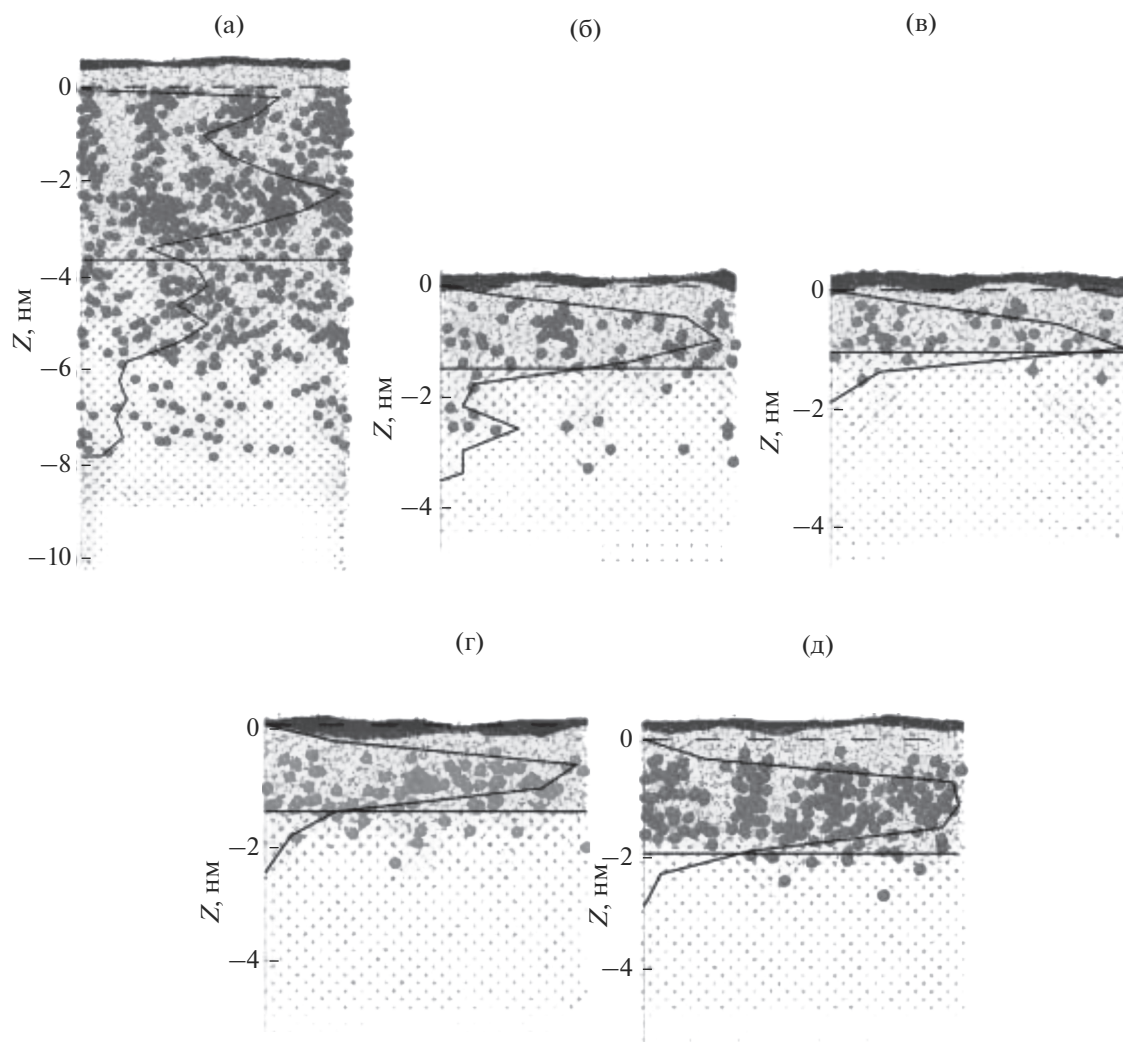


Рис. 3. Снимки сечений кремниевых мишеней (вид сбоку) после моделирования 1000 последовательных ударов ионов He (а), Ne, (б), Ar (в), Kr (г), Xe (д) с исходной энергией 200 эВ (доза $3.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Черная линия показывает распределение имплантированных атомов по глубине; горизонтальная черная сплошная линия соответствует нижней границе аморфного слоя; исходное положение уровня поверхности обозначено горизонтальной черной пунктирной линией.

яниях друг от друга. Рассчитанные равновесные расстояния R_{RDF} между соседними атомами в кластерах, соответствующие положению первого пика РФР, сравнивались с расстоянием между атомами инертных газов в димерах R_0 (табл. 3). Хорошо видно, что для структур, образованных имплантированными ионами с массой, превышающими массу атомов Si, (Ar, Kr, Xe), выполняются соотношение $R_{\text{RDF}} < R_0$. Таким образом, кластеры, сформированные под воздействием ионов Ar, Kr и Xe, находятся под давлением со стороны окружающих атомов материала, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований, упомянутых выше. Наиболее сильное сжатие наблюдается у имплантированных атомов Xe, в то время как взаимодействие более легких

ионов He и Ne с материалом не приводит к аналогичным эффектам, так как они обладают меньшими размерами и более высокой подвижностью в объеме материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом молекулярной динамики с накоплением повреждений было проведено моделирование воздействия на кристаллический кремний ионов He, Ne, Ar, Kr, Xe с энергиями 50–500 эВ при нормальном падении. Сравнение рассчитанных коэффициентов распыления с существующими экспериментальными данными показало, что применяемая методика моделирования позволяет корректно описать

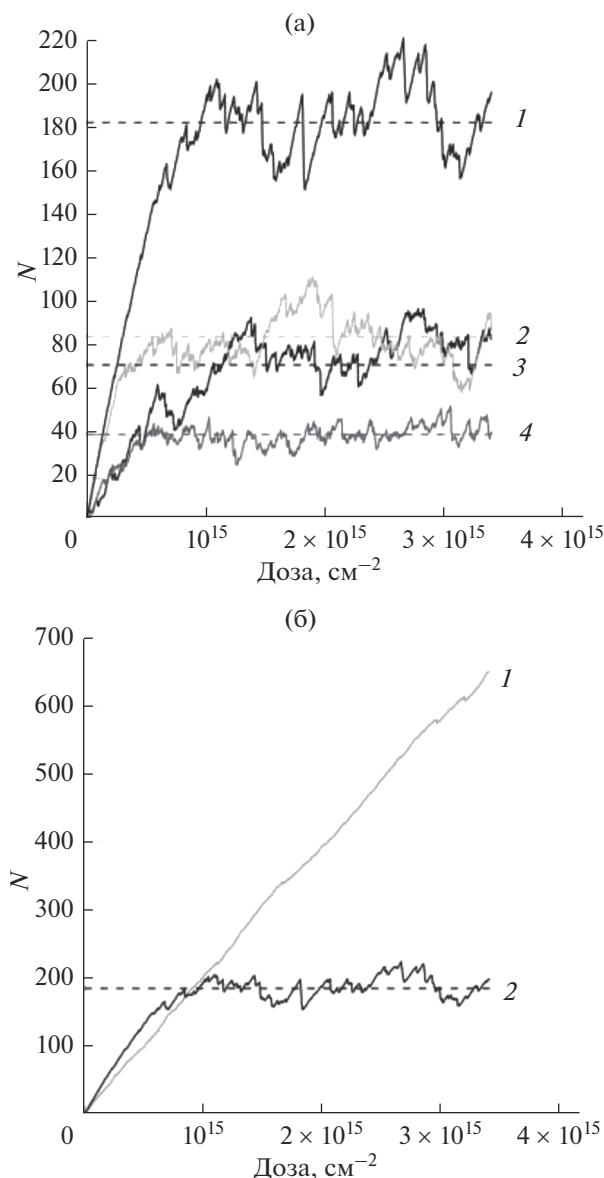


Рис. 4. Зависимости числа имплантированных атомов N от дозы для энергии налетающих ионов 200 эВ: а – Хе – кривая 1, Кг – кривая 2, Не – кривая 3, Аг – кривая 4; б – Не – кривая 1, Хе – кривая 2.

процесс физического распыления кристаллического кремния ионами инертных газов низких энергий. Различия в механизмах взаимодействия налетающих частиц с поверхностью проявляются в структуре модифицированного ионами верхнего слоя кремния, состоящего из аморфной области и нижележащего материала с точечными дефектами в кристаллической решетке. Поскольку тяжелые ионы Хе и Кг создают большое количество дефектов, толщина образующегося аморфного слоя совпадает со средней длиной пробега этих ионов в материале, и практически все внедренные атомы находятся в этом слое. Легкие ионы

(Не и в особенности Не) за счет малых размеров обладают более высокой проникающей способностью, поэтому значительная часть имплантированных ионов (30% и более) находится ниже границы аморфного слоя.

Как показывают результаты моделирования, интенсивность накопления налетающих частиц в кремнии различна для разных ионов. В случае ионов Не данный процесс протекает наиболее интенсивно по сравнению с остальными ионами и приводит к повышению уровня поверхности относительно первоначального положения. Для ионов Не, Аг, Кг и Хе при относительно небольших дозах достигается состояние динамического равновесия, при котором число внедренных в материал атомов колеблется вблизи среднего значения. Величина флуктуаций этой величины определяется размером и числом кластеров, формирующихся в приповерхностных слоях. Наиболее активно процессы кластеризации протекают для Не и Хе, причем средний размер кластеров Не примерно в 2 раза превышает размер кластеров Хе, а слабее всего – для Аг. Кластеры, сформированные при воздействии ионов с массой, превышающей массу атомов Si, (Аг, Кг, Хе) находятся под дополнительным давлением со стороны окружающих атомов материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-12-10361П) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blank P., Wittmaack K. // J. Appl. Phys. 2008. V. 50. № 3. P. 1519. <https://doi.org/10.1063/1.326140>
2. Bangert U., Goodhew P.J., Jeynes C., Wilson I.H. // J. Phys. D. 1986. V. 19. № 4. P. 589. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/19/4/013>
3. Behrisch R. Sputtering by particle bombardment: Experiments and computer calculations from threshold to MeV energies. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer, 2007. 509 p.
4. Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 2. P. 383. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>
5. Wittmaack K. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 23. P. 235211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.235211>
6. Zalm P.C. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 5. P. 2660. <https://doi.org/10.1063/1.332340>
7. Lopaev D.V., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 51. № 2. P. 02LT02. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9c18>
8. Hossain M.Z., Freund J.B., Johnson H.T. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 10. P. 103513. <https://doi.org/10.1063/1.4718024>

9. *Hobler G., Bradley R.M., Urbassek H.M.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 20. P. 205443.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205443>
10. *Smith R.* Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications. New York: Cambridge University Press, 2005. 310 p.
11. *Palov A.P., Balint-Kurti G.G., Voronina E.N., Rakhimova T.V.* // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 36. № 4. P. 04130.
<https://doi.org/10.1116/1.5027387>
12. *Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. № 11. P. 1818.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
13. *Humbird D., Graves D.B.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 3. P. 419.
<https://doi.org/10.1351/pac200274030419>
14. *Moore M.C., Kalyanasundaram N., Freund J.B., Johnson H.T.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 225. № 3. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.175>
15. *Timonova M., Lee B.-J., Thijssse B.J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 225. № 1. P. 195.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.11.023>
16. *Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 6. P. 1270.
<https://doi.org/10.1134/S1027451019010191>
17. *Stillinger F.H., Weber T.A.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 8. P. 5262.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262>
18. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
19. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V.I.* // Contemporary High Performance Computing: From Petascale to Exascale / Ed. Vetter J.S. Chapman and Hall/CRC, 2013. P. 283.
20. *Stukowski A.* // Modelling Simul. Mater. Sci. Engin. 2010. V. 18. № 1. P. 015012.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
21. *Colla T.J., Urbassek H.M.* // Radiat. Eff. Defects Solids 1997. V. 142. № 1. P. 439.
<https://doi.org/10.1080/10420159708211625>
22. *Stukowski A., K. Albe* // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 085001.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/8/085001>
23. *Kanarik K.J., Tan S., Gottscho R.A.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 16. P. 4814.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00997>
24. *Oostra D.J., Haring A., van Ingen R.P., de Vries A.E.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 1. P. 315.
<https://doi.org/10.1063/1.341429>
25. *Balooch M., Moalem M., Wang W.-E., Hamza A.V.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. № 1. P. 229.
<https://doi.org/10.1116/1.579924>
26. *Anders C., Bringa E.M., Urbassek H.M.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 342. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.10.005>
27. *Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T.* // Appl. Surf. Sci., 2019. V. 475. P. 1021.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.078>
28. *Faraci G., La Rosa S., Pennisi A.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 12. P. 9962.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.9962>
29. *Greuter M.J.W., Niesen L., Hakvoort R.A. et al.* // Hyperfine Interact. 1993. V. 79. P. 669.
<https://doi.org/10.1007/bf00567594>
30. *Faraci G., Pennisi A.R., Terrasi A., Mobilio S.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 18. P. 13468.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.13468>
31. *Lau W.M., Bello I., Huang L.J., Feng X.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 12. P. 7101.
<https://doi.org/10.1063/1.355024>
32. *van Veen G.N.A., Sanders F.H.M., Dieleman J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. № 6. P. 739.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.57.739>
33. *Martirosyan V., Despiau-Pujo E., Dubois J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. № 4. P. 041301.
<https://doi.org/10.1116/1.5025152>
34. *Wittmaack K.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. № 5. P. 051907.
<https://doi.org/10.1063/1.2839601>
35. *Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. № 6. P. 061303.
<https://doi.org/10.1116/1.5050325>

Molecular Dynamics Simulation of Silicon Irradiation with Low-Energy Noble Gas Ions

A. A. Sycheva^{1, *}, E. N. Voronina^{1, 2}

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: sycheva.phys@gmail.com

The simulation of crystalline silicon irradiation with low-energy (50–500 eV) noble gas ions (He, Ne, Ar, Kr, Xe) was performed using the molecular dynamics method with damage accumulation. The analysis of structural changes in near-surface layers of material demonstrated significant differences in the mechanism of material damage by light and heavy particles. It is shown that under Xe and especially He ion irradiation the largest clusters of implanted atoms are formed.

Keywords: sputtering, surface segregation, molecular dynamics simulations.

УДК 537.533

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ЭФФЕКТА УМЕНЬШЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМОНОВ Si(111) ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ С БОЛЬШОЙ ДОЗОЙ

© 2020 г. А. С. Рысбаев^{а, *}, Ж. Б. Хужаниёзов^а, М. Т. Нормурадов^б,
А. К. Ташатов^б, Б. Д. Игамов^а, С. Т. Абраева^а

^аТашкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^бКаршинский государственный университет, Карши, 180103 Узбекистан

*e-mail: rysbaev@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

В работе приводится теоретическое объяснение экспериментально обнаруженного эффекта уменьшения энергии возбуждения поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов кремния Si(111) при имплантации ионов Ва и щелочных элементов с большой дозой $D > 10^{16}$ см⁻². Наблюдаемый эффект уменьшения энергии плазмонов Si(111) объясняется на основе двухжидкостной модели электронного газа сильным затуханием колебаний валентных электронов вследствие разупорядочения кристаллической структуры Si(111) вплоть до полной аморфизации.

Ключевые слова: низкоэнергетическая ионная имплантация, энергия возбуждения поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов, аморфизация поверхности, затухание плазменных колебаний электронов, диэлектрическая проницаемость, двухжидкостная модель электронного газа.

DOI: 10.31857/S1028096020080130

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наноматериалам уделяется особое внимание со стороны исследователей практически всех специальностей, причем с каждым годом растет число публикаций по этой тематике в геометрической прогрессии. В первую очередь это связано с тем, что результаты исследований в этой области привели к открытию многих уникальных свойств вещества в нанокристаллическом состоянии. Это позволило создать не только совершенно новые материалы и устройства, но и изменить многие представления ученых об окружающем нас мире [1, 2].

Наибольший интерес наносистемы представляют в связи с проявлением в них эффектов размерного квантования. К таким эффектам относятся: образование квантовых точек, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с де-Бройлевской длиной волны электрона; изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов; окраску металлических частиц ввиду плазмонного резонанса. Размерные эффекты наиболее ярко выражены для нанокластеров, т.е. частиц с размерами менее 5 нм.

Проведенные ранее нами [3–5] экспериментальные исследования спектров характеристических потерь энергии электронов с $E_p = 30–300$ эВ, отраженных от кремния, имплантированного ионами Ва⁺ и щелочных элементов с дозой D , превышающей дозу аморфизации D_a показали, что важнейшей особенностью этих спектров является уменьшение энергии поверхностных и объемных плазмонов с ростом дозы облучения матрицы примесными ионами. В данной работе мы попытались теоретически объяснить наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения энергии плазмонов Si(111) при имплантации ионов с большой дозой.

Существующие представления о процессе однократных характеристических потерь энергии налетающих электронов средних энергий с их последующим отражением от мишени основываются на таком теоретическом описании процесса испускания электроном плазмона в акте неупругого столкновения с электронами среды и столкновения с некогерентно и упруго рассеивающими центрами, в котором законы сохранения энергии и импульса выполняются в каждом акте рассеяния. Такие представления справедливы

только тогда, когда можно пренебречь всеми диссипативными процессами, сопровождающими электронный транспорт. Однако в реальности имеет место электронное поглощение, которое связано с процессами диссипации энергии и импульса быстрого электрона в процессе его движения в среде. Для описания таких диссипативных процессов в [6] рассмотрен мнимый потенциал электронного волнового поля быстрого электрона. Этот мнимый потенциал для электронов средних энергий определяется в основном тремя процессами диссипации энергии и импульса: выходом электрона из когерентного состояния за счет испускания плазмонов, за счет потери энергии при возбуждении электронно-дырочных пар, за счет малоуглового некогерентного упругого рассеяния на атомах. В соответствии с “оптической” теоремой [6] величина мнимого потенциала Γ пропорциональна концентрации атомов n и мнимой части $\text{Im} f(0)$ амплитуды электронного рассеяния на нулевой угол. Для средних энергий электронов $E \approx 100\text{--}300$ эВ отношение $\Gamma/\hbar\omega_p \approx 0.7\text{--}1.0$. Следовательно, в каждом акте неупругого рассеяния электрона имеет место отклонение от условий выполнения законов сохранения на величину Γ , сравнимую с плазменной энергией $\hbar\omega_p$.

Однотипное в генетическом плане явление перенормировки энергии объемного плазмона в переходном металле хорошо известно и достаточно подробно проанализировано в монографии Пайнса [7], а также в работах [8–10]. Суть этого явления кратко заключается в том, что уменьшение энергии плазмона по отношению к плазменной частоте колебаний s -электронов обусловлено влиянием поляризации d -электронов, зона которых расположена ниже уровня Ферми на расстоянии, превышающем энергию плазменного колебания s -электронов.

Аналогичную ситуацию в плане перенормировки энергии объемного плазмона, вероятно, следует ожидать и в ионно-имплантированном полупроводнике, где за счет экранировки, связанной с поляризацией остовных электронов примесного иона, плазменная частота слоя постепенно с ростом дозы облучения должна уменьшаться по отношению к своему значению в матрице.

МЕТОДИКА

Экспериментальные измерения проводили в приборе с анализатором типа сферического зеркала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии упруго рассеянных электронов (СУРЭ), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), спектроскопии ха-

рактеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) при давлении остаточных газов не более 10^{-7} Па [11]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы Si (111) n - и p -типа с удельным сопротивлением $6000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Очистку образцов проводили термическим прогревом в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течение 60 мин и кратковременно при 1500 К в течение 1 мин, а также разработанным авторами [12] новым способом вакуумной очистки поверхности Si, который заключается в создании в приповерхностной области внутреннего геттерирующего слоя имплантацией ионов Ва или щелочных элементов с низкой энергией (до 5 кэВ) и последующим удалением геттерного слоя кратковременным высокотемпературным прогревом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целью работы является теоретическая интерпретация обнаруженного в эксперименте эффекта уменьшения энергии возбуждения объемных и поверхностных плазменных колебаний в Si(111) и Si(100) при имплантации ионов Ва и щелочных элементов с низкой энергией.

На рис. 1 и 2 приведены спектры ХПЭ для Si(111), имплантируемых ионами Na^+ и Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ с различной дозой облучения D , см^{-2} : 5×10^{13} (кривая 2), 5×10^{14} (3), 7×10^{15} (4), 1×10^{16} (5), 8×10^{16} (6) и 2×10^{17} (7), снятые при энергии первичных электронов $E_p = 100$ эВ. На спектре ХПЭ чистого кремния (кривая 1) наблюдаются пики с потерями энергии: 7, 11, 17 и 22 эВ, обусловленные возбуждением межзонного перехода (7 эВ), поверхностных ($\hbar\omega_s = 11$ эВ), объемных ($\hbar\omega_p = 17$ эВ) и кратных им ($2\hbar\omega_s = 22$ эВ) плазменных колебаний валентных электронов. Экспериментально наблюдаемые нами значения энергии возбуждения поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов для чистого Si (111) хорошо согласуются со значениями, полученными расчетным путем по формуле Бома и Пайнса [7].

В спектре 7, для Si, имплантированного ионами Na^+ с дозой $D = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, наблюдаются пики ХПЭ при 6; 9.2; 13.2; 18.5 и 25 эВ. Пик при 6 эВ, вероятно, связан с возбуждением межзонного перехода электронов из валентной зоны NaSi в зону проводимости. А характер изменения интенсивностей пиков при 9.2 и 13 эВ с увеличением энергии E_p от 30 до 300 эВ позволил нам считать первый пик обусловленным возбуждением поверхностного плазмона, а второй — возбуждением объемного плазмона в ионно-имплантированном Si. Характерной особенностью спектров ХПЭ, приведенных на рис. 1 и 2 является смещение пи-

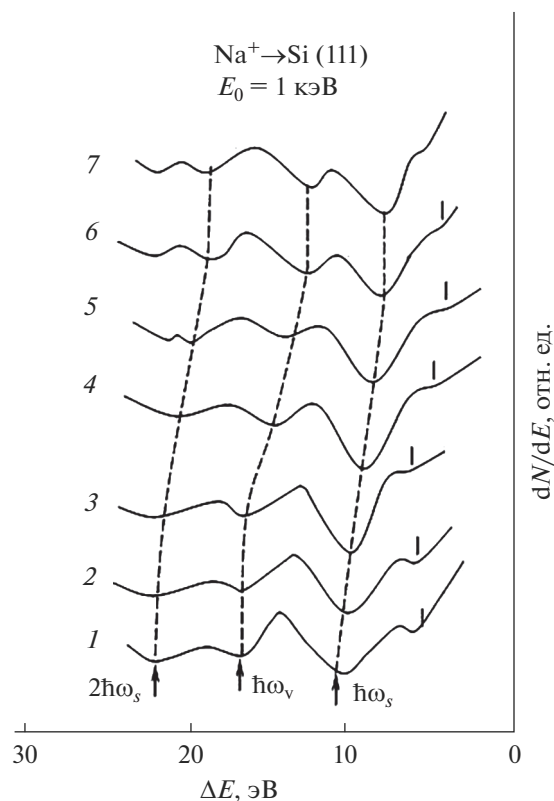


Рис. 1. Спектры ХПЭ для чистого Si (111) (кривая 1) и Si, имплантированного ионами Na^+ с $E_0 = 1$ кэВ с различной дозой D , см^{-2} : 5×10^{13} (2), 5×10^{14} (3), 7×10^{15} (4), 1×10^{16} (5), 8×10^{16} (6), 2×10^{17} (7).

ков плазменных потерь энергии электронов в область меньших значений с увеличением дозы имплантируемых ионов натрия и бария соответственно.

При исследовании изменения кристаллической структуры поверхности Si(111) и Si(100) методом ДМЭ в процессе имплантации ионов Ba^+ и щелочных элементов с энергией 0.5–5 кэВ было установлено, что начиная с некоторой дозы ионов D_a , поверхность кремния полностью аморфизуется. Обнаружено, что для данного типа ионов величина D_a уменьшается с ростом энергии имплантируемых ионов. В табл. 1 приведены значения D_a поверхности Si(111) при имплантации ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Ba^+ с разной энергией.

Из табл. 1 видно, что минимальное значение дозы аморфизации D_a для легких ионов больше, чем для тяжелых, а также доза аморфизации Si(100) во всех случаях превышает D_a Si(111). Это связано с тем, что при бомбардировке поверхности кремния тяжелыми ионами эффективность дефектообразования повышается из-за большей предельно переданной энергии ионами атомам

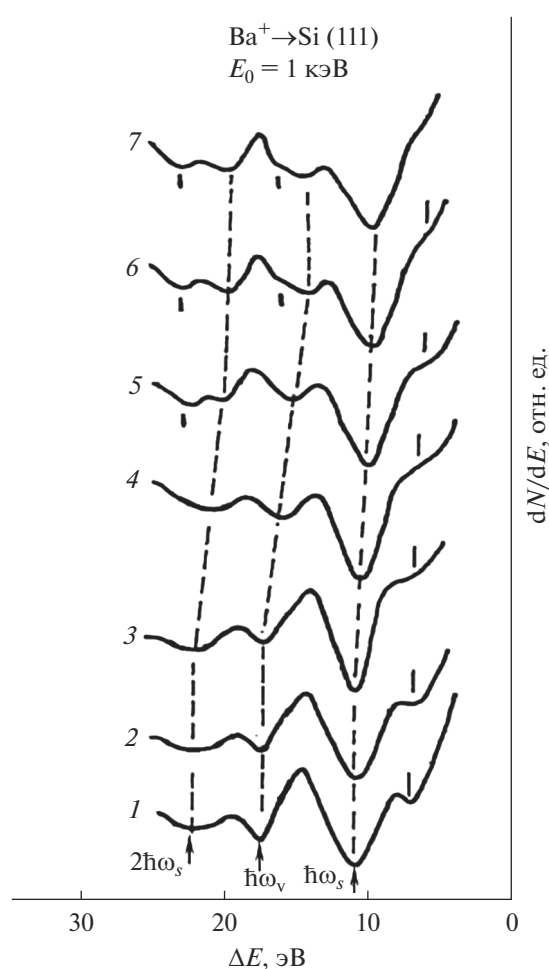


Рис. 2. Спектры ХПЭ для чистого Si (111) (кривая 1) и Si, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ с различной дозой D , см^{-2} : 5×10^{13} (2), 5×10^{14} (3), 5×10^{15} (4), 1×10^{16} (5), 8×10^{16} (6), 2×10^{17} (7).

мишени при их столкновении, а также с тем, что грань (100) является наименее плотной, а (111) является наиболее плотной гранью кремния.

Для определения спектра энергетических потерь первичного пучка в ионно-имплантированном Si мы будем исходить из следующей простейшей структуры приповерхностной области. Имеется нарушенный слой толщиной a , который граничит с ненарушенным чистым Si, занимающим остальное полупространство (рис. 3). На рисунке область $a > z > 0$ – область нарушенного слоя, $z > a$ – область чистого материала:

$$\epsilon_0(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{(\omega - i\nu)^2}. \quad (1)$$

Чистый материал можно характеризовать объемной диэлектрической проницаемостью (1) в которой ω_{p0}^2 – квадрат плазменной частоты ва-

Таблица 1. Минимальные значения дозы аморфизации поверхности Si(111)/Si(100)

Энергия ионов E_0 , эВ	Значения дозы аморфизации поверхности Si(111)/Si(100) $D_a, \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ba ⁺
500	10/12	7/9	6/8	6/8	4/6	4/5
1000	7/8	5/7	5/7	5/7	2/4	1/3
2000	5/7	3/5	3/4	4/3	1/2	0.7/1
3000	3/5	1/3	0.8/2	0.7/1	0.6/1	0.6/0.9
4000	1/1.5	0.8/1.2	0.9/1.2	0.5/0.8	0.4/0.5	0.3/0.6
5000	0.5/1	0.3/0.6	0.2/0.4	0.1/0.2	0.09/0.1	0.08/0.1

лентных электронов чистого Si, ν – затухание в системе колеблющихся валентных электронов, ω – текущая частота, на которой исследуется отклик среды на внешнее воздействие.

В длинноволновом пределе, диэлектрическая проницаемость ионно-легированного полупроводника может быть записана в виде суммы:

$$\epsilon(\omega, z) = \epsilon_0(\omega) + \epsilon_s(z), \quad (2)$$

где $\epsilon_0(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость исходного чистого полупроводника, а

$$\epsilon_s(z) = \frac{4\pi e^2}{m} N_{\text{imp}}(z) \sum_{l=v} \frac{Z_{\text{эф},l}}{(\omega_{lc}^2 - \omega_{pc}^2)} \quad (3)$$

представляет собой статическую поляризацию остовных электронов примесных ионов. Сумма $\sum_{l>v}$ распространяется на все заполненные оболочки примесного иона, расположенные ниже валентной зоны, т.е. предполагается, что $\omega_{lc}^2 \gg \omega_{pv}^2$; $\omega_{pv}^2 = 4\pi e^2 N_v / m$ – квадрат плазменной частоты валентных электронов полупроводника, ω_{lc}^2 – квадрат частоты перехода остовных электронов с первой оболочки примесного иона в зону проводимости полупроводника, $N_{\text{imp}}(z)$ – координатный профиль распределения внедренной примеси по глубине, $Z_{\text{эф},l}$ – эффективное число

электронов, принимающих участие в переходе $l \rightarrow c$. Здесь следует отметить, что разбиение $\epsilon(\omega, z)$, даваемое формулой (3), является в некотором роде условным, поскольку функция $\epsilon_0(\omega)$ в общем случае зависит от внедренной примеси. Такая зависимость имеет место хотя бы в силу того, что постоянная решетки полупроводника меняется при легировании, а вместе с ней меняется и ω_{pv}^2 , определяющая $\epsilon(\omega)$. Доза облучения $D = \int_0^\infty dz N_{\text{imp}}(z)$ является параметром, заданным по условиям эксперимента. Последующее теоретическое рассмотрение будет справедливо при не слишком больших дозах облучения D , таких, что распределение $N_{\text{imp}}(z)$ имеет четко выраженный максимум при $z = z_{\text{max}} > \nu / \omega_{pv}$, т.е. тогда, когда можно говорить о локальной ДП $\epsilon(\omega, z)$.

Рассмотрим спектральную интенсивность испускания объемного плазмона налетающим электроном в среде с ДП $\epsilon(\omega, z)$ при условии нормального падения на поверхность. В работе [13] изложен метод расчета сечения возбуждения объемного плазмона быстрой заряженной частицей в пространственно неоднородной среде, которой является полубесконечный кристалл. Для рассматриваемой здесь ситуации спектральная интенсивность возбуждения плазмонов имеет вид:

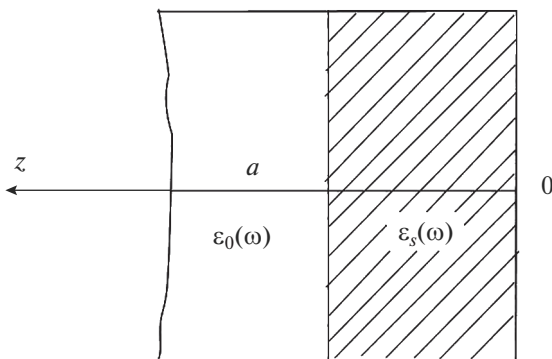


Рис. 3. Двухжидкостная модель электронного газа.

$$I_\omega = -\frac{2}{(2\pi)^3 \hbar^2 \nu^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \times \exp\left[-i\frac{\omega}{\nu}(z - z')\right] \text{Im} D(z, z', q, \omega), \quad (4)$$

так что эта интенсивность может быть определена, если известна функция Грина $D(z, z', q, \omega)$ электрического поля внутренних электронов ионно-имплантированного полупроводника. В формуле (4) $\hbar\omega$ и q – переданные среде энергия и волновой вектор, ν – скорость налетающего электрона.

Для среды с локальной ДП $\varepsilon(\omega, z)$ уравнение для функции $D(z, z')$ будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[\varepsilon(\omega, z) \frac{dD}{dz} \right] - q^2 \varepsilon(\omega, z) D &= 0, \quad z > 0, \\ \frac{d^2 D}{dz^2} - q^2 D &= 4\pi e^2 \hbar \delta(z - z'), \quad z < 0, \end{aligned} \quad (5)$$

в том случае, когда координата $z' < 0$, т.е. находится в вакууме. Решение этого уравнения, соответствующее системе плазменных возбуждений, испускаемых налетающим электроном при приближении к поверхности среды в вакууме, может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} D_1(z, z', q, \omega) &= \\ &= - \frac{4\pi e^2 \hbar \varepsilon_0(\omega) \exp[q(z + z')]}{q \left\{ 1 + \varepsilon_0(\omega) + q \int_0^\infty dx \left[\frac{\varepsilon_0(\omega)}{\varepsilon(x, \omega)} - 1 \right] \right\}}, \end{aligned} \quad (6)$$

z и $z' < 0$.

Излучение объемных плазмонов в среде с локальной ДП $\varepsilon(\omega, z)$ электроном, находящимся в вакууме, является по своей природе переходным. Как было показано в [14], переходный механизм испускания объемных плазмонов является существенным в диапазоне $E_p = 30-300$ эВ. Выражение для интенсивности I_{ω_1} , соответствующее вакуумной функции $D_1(z, z', q, \omega)$, получено нами в следующей форме:

$$\left[z_0(\omega) - z_{\max} \right]^2 \cong \frac{\pi^2 \omega^2 \varepsilon_s^2(z_{\max})}{v^2 \left\{ \left[1 - \varepsilon_s(z_{\max}) \right]^2 + \frac{\omega^2}{v^2} \left[\int_0^\infty \frac{dz \varepsilon_s(z)}{\varepsilon_s(z) - \varepsilon_s(z_{\max})} \right]^2 \right\}} F^2(z_0) \quad (10)$$

Анализ черенковского процесса генерации объемного плазмона электроном, находящимся в среде, показал, что пик спектра описывается выражением, содержащим интеграл в котором χ есть пространственное затухание волнового поля налетающего электрона в среде:

$$\begin{aligned} \text{Im} \int_0^\infty dz \exp(-2\chi z) \frac{1}{\varepsilon(\omega, z)} &= \\ &= \frac{\pi[-\varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_s(z_{\max})]}{|d\varepsilon_s/dz|_{z=z_0}} \exp[-2\chi z_0(\omega)]. \end{aligned} \quad (11)$$

$$I_{\omega_1} = - \frac{2e^2}{\pi \hbar v^2} \times$$

$$\times \text{Im} \left\{ \varepsilon_0 \frac{\left[\frac{\pi v}{2\omega} (1 + \varepsilon_0) + Z_{\text{int}}(\omega) \ln \left[\frac{v(1 + \varepsilon_0)}{\omega Z_{\text{int}}(\omega)} \right] \right]}{\left[(1 + \varepsilon_0)^2 + \frac{\omega}{v^2} Z_{\text{int}}^2(\omega) \right]} \right\}. \quad (7)$$

Прежде всего, следует учесть, что входящий в формулу (7) интеграл можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_{\text{int}}(\omega) &= \int_0^\infty dz \left[\frac{\varepsilon_0(\omega)}{\varepsilon(\omega, z)} - 1 \right] = \\ &= - \int_0^\infty \frac{dz \varepsilon_s(z)}{[\varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_s(z)]} + i\pi \varepsilon_0(\omega) [-\varepsilon_0(\omega)] \times \\ &\times [\varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_s(z_{\max})] \frac{1}{|d\varepsilon_s(z/dz)|_{z=z_0(\omega)}}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $z_0(\omega)$ – корень уравнения $\varepsilon(\omega, z) = 0$. Величина $|d\varepsilon_s/dz|$, присутствующая в знаменателе мнимой части этого интеграла, может быть представлена в виде произведения, если доза облучения низкая, а распределение $N_{\text{imp}}(z)$ максимально при $z = z_{\max} > v/\omega_{pv}$:

$$\left| d\varepsilon_s(z)/dz \right| = |z_0(\omega) - z_{\max}| F(z_0(\omega)), \quad (9)$$

$z = z_0(\omega)$.

О функции $F(z)$ можно сказать, что она не содержит нулей при $z > 0$, переходный механизм испускания объемных плазмонов имеет вероятностный характер, что приводит к максимуму в сечении переходного возбуждения объемного плазмона. С учетом вышесказанного определяем условие существования максимума:

Как условие (10), так и выражение (11) показывают, что оба процесса генерации объемного плазмона содержат пик при условии $z_{\max} = z_0(\omega)$ или $\varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_s(z_{\max}) = 0$. Следовательно, положение пика объемного плазменного резонанса в ионно-имплантированном полупроводнике приходится на низкочастотный край диапазона возбуждаемых частот, определяемых неравенством $-\varepsilon_s(z_{\max}) \leq \varepsilon_0(\omega) \leq 0$. Поскольку с ростом дозы облучения величина $\varepsilon_s(z_{\max})$ увеличивается, сдвиг пика в сторону меньших энергий также возрастает по

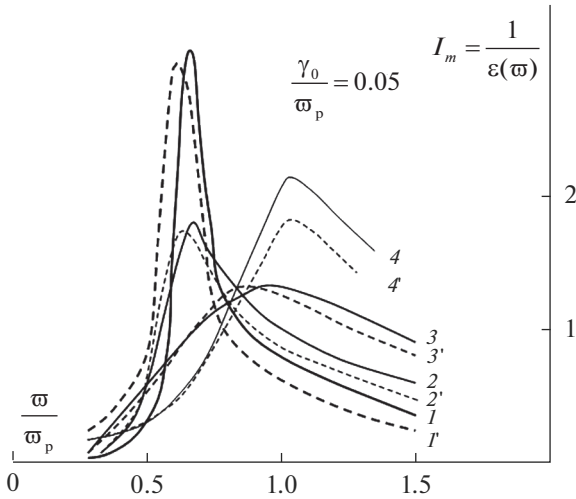


Рис. 4. Зависимости $I_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ от $\frac{\omega}{\omega_p}$ для Si, имплантированного ионами Va^+ , с $E_0 = 1$ кэВ. Кривым 4–1 соответствуют значения $A = \frac{\omega_{p0}^2}{\omega_p^2} = 0.6$ и $\frac{\gamma_0}{\omega_p} = 0.5; 1.0; 1.5;$ 2. Кривые 4'–1' соответствуют Si, имплантированному ионами Na^+ , а кривые 4–1 ионами Va^+ с дозой $10^{14}, 10^{15}, 10^{16}$ и 10^{17} cm^{-2} соответственно.

отношению к положению $\hbar\omega_{рез}$ в чистом полупроводнике.

Известно, что спектр объемных плазмонов определяется функцией $J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$, энергетическое положение максимума которой соответствуют пику объемных плазмонов. В нарушенном слое диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ отличается от $\epsilon_0(\omega)$ двумя факторами. Во-первых, внедренные ионы Na (или Va), образующие соединение с Si, дают вклад в плазменные колебания с частотой $\omega_p < \omega_{p0}$ и затуханием $\gamma \ll \omega_p$. Во-вторых, в системе валентных электронов в области нарушенного слоя увеличивается затухание, так что

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p0}^2}{(\omega - i\gamma)^2} - \frac{\omega_p^2}{(\omega - i\gamma)^2}, \quad (12)$$

причем $\gamma > \nu$, что является следствием аморфизации, наличие которой подтверждают опыты по дифракции медленных электронов. В результате такой амортизации сильно возрастает концентрация примесей и нарушений, приводящих к затуханию плазменных колебаний валентных электронов.

Если в чистом Si спектр потерь определяется функцией $J_m \frac{1}{\epsilon_0(\omega)}$, то в ионно-имплантированном Si этот спектр определяется функцией

$J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$. Максимум функции $J_m \frac{1}{\epsilon_0(\omega)}$ достигается при $\omega = \omega_p$, когда $\nu/\omega_p \ll 1$. Максимум функции $J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ может быть сдвинут относительно $\omega = \omega_p$ как в область больших частот, так и в область меньших частот в зависимости от величины отношения $\frac{\gamma}{\omega_p}$. Чем больше значение $\frac{\gamma}{\omega_p}$, тем сильнее сдвигается максимум в область частот, меньших ω_p .

На рис. 4 показаны спектры $J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ для $A = \frac{\omega_{p0}^2}{\omega_p^2} = 0.6$ и величины $\frac{\gamma}{\omega_p} = 0.05; 1.0; 1.5; 2$ соответственно. Величина $\frac{\gamma}{\omega_p} = 0.05$. Сдвиг максимума

спектра в область $\omega < \omega_p$ происходит при $\frac{\gamma}{\omega_p} \geq 1$,

т.е. при достаточно сильном разрушении структуры в области нарушенного слоя. Таким образом, характерной чертой, присущей спектру ХПЭ для объемного плазмона в нарушенном слое, является сильное затухание в системе валентных электронов, которое одного порядка с отношением плазменных частот в металлическом Ba, Na и в чистом Si. Относительный вес, с которым входят спектры $J_m \frac{1}{\epsilon_0(\omega)}$ и $J_m \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ в сечение возбуждения объемных плазмонов падающим электроном, может быть определен из теории возбуждения плазмонов в пространственно неоднородной среде. Ясно только то, что вес спектра объемных потерь в нарушенном слое должен сильно зависеть от соотношения толщины этого слоя a и длины λ_c , на которой падающий электрон выходит из когерентности.

Для оценки влияния ионной имплантации на свойства поверхностного плазменного резонанса достаточно исследовать характер испускания таких плазмонов при движении налетающего электрона в вакууме еще до пересечения им границы среды. Дело в том, что при движении электрона в вакууме отсутствует канал черенковского возбуждения объемного плазмона, поэтому вероятность возбуждения поверхностного плазмона в вакууме больше, чем при его движении в полупроводнике.

Спектральное распределение интенсивности возбуждения поверхностного плазмона определяется уже известным выражением (6). Анализ этого выражения показал, что пик спектра поверхностного резонанса имеет место при

Таблица 2. Зависимость энергии пика, соответствующего возбуждению объемного плазмона в Si, от дозы облучения ионами Na^+ с энергией 1 кэВ

	$D, \text{см}^2$	$C(z_{\text{max}})$	$z_{\text{max}}, \text{Å}$	$\epsilon_s(z_{\text{max}})$	$\hbar\omega_{\text{рез}}, \text{эВ}$	
					эксперимент	расчет
Na^+	0	—	—	0	17.0	17.1
	10^{14}	0.12	33	0.092	16.75	16.72
	10^{15}	0.18	27	0.079	16.0	16.4
	10^{16}	0.32	21	0.141	15.0	16.0
	10^{17}	0.42	20	0.234	14.0	14.1
Ba^+	0	—	—	0	17.0	17.1
	10^{14}	0.10	29	0.042	16.8	16.9
	10^{15}	0.16	25	0.84	16.6	16.7
	10^{16}	0.28	21	0.154	15.7	15.4
	10^{17}	0.45	21	0.273	13.8	13.4

$$\epsilon_0(\omega) + 1 \approx -\frac{3\omega_{\text{p0}}^2}{8v^2} \left[\int_0^\infty dz \epsilon_s(z) \right]^2, \quad (13)$$

если иметь в виду, что максимальная добавка $\epsilon_s(z_{\text{max}})$, связанная с ионным легированием много меньше единицы.

Из дисперсионного уравнения (13) следует, что положение пика поверхностного резонанса оказывается чувствительным к профилю распределения внедренной примеси. Аналогичное утверждение справедливо, и для положения пика объемного плазмона, что было показано ранее. Закономерности сдвига пика поверхностного плазмона с ростом дозы облучения, т.е. с увеличением величины $\epsilon_s(z_{\text{max}})$, в сторону меньших энергий близки к таковым для объемного плазмона.

В качестве демонстрации оценим сдвиг энергетического положения пика объемного плазменного резонанса с ростом дозы облучения кремния ионами натрия [15].

При имплантации ионов натрия в кремний вклад в статическую поляризацию дают четыре электрона оболочки $L_{2,3}(Z_{L2,3} = 4)$ с энергией перехода $\hbar\omega_{L1,c} \cong 31$ эВ и два электрона оболочки $L_1(Z_{L1} = 2)$ с энергией перехода $\hbar\omega_{L1,c} \cong 62$ эВ. Функцию $\epsilon_s(z)$ можно записать в виде $\epsilon_s(z) \cong \cong 0.45C(z)$, где $C(z) = N_{\text{imp}}(z)/N_{\text{Si}}$, а N_{Si} есть концентрация атомов Si в элементарной ячейке, равная $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22} \text{см}^{-3}$. Выражение для диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(\omega)$ для Si было взято в виде $\epsilon_0(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2 - \omega_{\text{g}}^2}$, где $\hbar\omega_{\text{pv}} = 16.6$ эВ, а величина $\hbar\omega_{\text{g}} \cong 4$ эВ. Для расчета зависимости энергии пика объемного плазмона от дозы облучения ионами натрия нами были использованы экспериментальные данные о величине $C(z_{\text{max}})$

для $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Si}$ при энергии ионов $E_0 = 0.5$ кэВ, полученные из анализа распределений $N_{\text{imp}}(z)$. Эти значения $C(z_{\text{max}})$ приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные о значениях энергии пиков спектра потерь энергии электронов, обусловленных возбуждением ими объемных плазмонов в структуре $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Si}$ и $\text{Ba}^+ \rightarrow \text{Si}$. Из сравнения сдвигов пика с ростом дозы облучения видно, что расчетные значения составляют 99% при дозе 10^{15}см^{-2} и 76% при дозе 10^{16}см^{-2} от значений экспериментально наблюдаемых величин сдвигов энергий пиков объемных плазмонов. Можно предположить, что причиной расхождения между расчетными и экспериментальными значениями сдвигов пиков спектра является увеличение постоянной решетки при имплантации ионов примеси, что приводит в свою очередь к уменьшению энергии плазменных колебаний валентных электронов. Однако теоретическая оценка такого эффекта представляет собой сложную задачу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом представленная теоретическая модель достаточно хорошо объясняет наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения энергии $\hbar\omega_v$ и $\hbar\omega_s$ плазмонов Si при имплантации больших доз ионов Ba и щелочных элементов сильным затуханием колебаний валентных электронов в следствии с разупорядочением кристаллической структур Si(111) вплоть до полной аморфизации. В то же время результаты настоящей работы показывают, что эффект статической поляризации остовных электронов примесных ионов существенно влияет на сдвиг энергий пи-

ков потерь на возбуждение плазмонов в ионно-легированном полупроводнике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного гранта фундаментальных исследований Ф-2-31 Республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы / Ред. Третьякова Ю.Д. М.: Физматлит, 2010. 452 с.
2. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком Книга, 2006. 592 с.
3. *Rysbaev A.S., Nasriddinov S.S., Normuradov M.T.* // Uzbek. Phys. Journal. 2000. № 1. V. 2. P. 33.
4. *Рысбаев А.С.* Тонкие наноразмерные силицидные пленки: получение и свойства. Монография. Тверь: Изд-во ТГТУ, 2013. 150 с.
5. *Хужаниёзов Ж.Б., Рысбаев А.С., Бекпулатов И.Р.* Особенности возбуждения плазменных колебаний электронов в неупорядоченных полупроводниках. Монография. Ташкент: Infinity Group, 2014. 168 с.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит, 1963. 544 с.
7. *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
8. *Горбаченко В.Д., Жарников М.В., Максимов Е.Г., Рашкеев С.Н.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1985. Т. 88. Вып. 2. С. 677.
9. *Горбаченко В.Д., Жарников М.В., Максимов Е.Г., Молдосанов К.А.* // Журн. эксп. и теор. физики. 1984. Т. 86. Вып. 2. С. 597.
10. *Strum M.* // Adv. Phys. 1982. V. 31. № 1. P. 64.
11. *Нормурадов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С.* // Изв. Ан УзССР. Сер. Физ-мат. 1986. № 4. С. 70.
12. *Рысбаев А.С., Хужаниёзов Ж.Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р.* Способ дополнительной очистки поверхности монокристаллов кремния. Патент № IAP 05720. от 30.11.2018 г.
13. *Либенсон Б.Н., Румянцев В.В.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 1715.
14. *Румянцев В.В., Либенсон Б.Н.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 247.
15. *Рысбаев А.С., Нормурадов М.Т., Хужаниязов Ж.Б., Бекпулатов И.Р., Рахимов А.М.* Исследование влияния имплантации ионов бария и щелочных элементов и последующего отжига на кристаллическую структуру поверхности монокристаллов Si(111) и Si(100) // Труды XXIV Международной конференции "Радиационная физика твердого тела", М.: НИИ ПМТ, 2014. С. 172.

Theoretical Explanation of the Effect of Reducing the Energy of Si(111) Plasmons at Implantation of Ions with a Big Dose

A. S. Risbaev^{1, *}, J. B. Khujaniyozov¹, M. T. Normuradov², A. K. Tashatov²,
B. D. Igamov¹, S. T. Abraeva¹

¹Tashkent State Technical University Named After I.A. Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Karshi State University, Karshi, 180103 Uzbekistan

*e-mail: rysbaev@mail.ru

In work it is resulted theoretical explain to experimentally found out effect of reduction of energy of excitation of superficial and volume plasma fluctuations valence electrons silicon Si(111) at implantation of ions B, Ba and alkaline elements with big dose $D > 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Observable effect of reduction of energy plasmons Si(111) explain strong attenuation of fluctuations valence electrons owing to strong disordering crystal structure Si(111) up to full amorphicity.

Keywords: silicon single crystals, surface, low-energy ion implantation, excitation energy of surface and bulk plasma vibrations of valence electrons, surface amorphization, attenuation of plasma electron vibrations, dielectric constant, two-fluid electron gas model.

УДК 535.34

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ В ПОЛЫХ ЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦИНКА

© 2020 г. А. Н. Дудин^а, *, В. В. Нешименко^а, **, В. Ю. Юрина^а

^аАмурский государственный университет, Благовещенск, 675000 Россия

*e-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

**e-mail: vItaIy@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.

После доработки 06.01.2020 г.

Принята к публикации 08.01.2020 г.

Осуществлен синтез гидротермальным методом порошков оксида цинка, состоящих из полых частиц сферической формы. Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения и их изменений после облучения протонами с энергией 100 кэВ порошков полых и объемных частиц оксида цинка микронных размеров. Представлены результаты физико-математического моделирования с помощью программного комплекса GEANT4 взаимодействия пучка низкоэнергетических протонов с частицами оксида цинка. Проведен сравнительный анализ результатов расчета с экспериментальными данными. Установлено, что полые частицы обладают большей радиационной стойкостью к воздействию протонов по сравнению с объемными частицами микронных размеров. Эффект определяется отсутствием радиационных дефектов в объеме сферических частиц, большими ионизационными потерями, связанными с поверхностным дефектообразованием и высокой способностью к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сфер.

Ключевые слова: оксид цинка, полые частицы, оптические свойства, облучение, дефекты, морфология поверхности, удельная поверхность полых частиц, моделирование, GEANT4.

DOI: 10.31857/S1028096020080063

ВВЕДЕНИЕ

Порошки на основе оксида цинка обладают уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, поэтому их применяют в качестве пигментов терморегулирующих покрытий космических аппаратов [1, 2]. Данные свойства связаны с большой шириной запрещенной зоны, стабильной структурой, обеспечивающей относительно высокую по сравнению с другими пигментами (например, TiO_2 , Zn_2TiO_4 , Al_2O_3) фото- и радиационную стойкость. Как и прочие пигменты, порошки оксида цинка подвержены воздействию космического излучения разных видов. Возникающие при облучении различного рода дефекты кристаллической решетки ведут к уменьшению отражающей способности и к увеличению интегрального коэффициента поглощения. Определение типов наведенных радиационных дефектов и их концентраций для различных конфигураций частиц оксида цинка является весьма актуальной задачей, связанной с терморегулирующими покрытиями.

Проблемой создания новых терморегулирующих покрытий класса “солнечные отражатели” и улучшения их оптических и радиационных

свойств занимались с начала развития космических исследований. В 70-е годы основной вклад внесли американские ученые, среди которых следует в первую очередь отметить Fogdall L.V., Gilligan I.E., Cannaday S.S., Mc Cargo M., Greenberg S.A., Douglas N.J., Brown R.R., Kroes. R.L., Arvesen J.C. В России исследовали деградацию терморегулирующих покрытий космических аппаратов сотрудники Всесоюзного института авиационных материалов Барбашов Е.А., Багатов В.А. и сотрудники нескольких лабораторий: лаборатории профессора Акишина А.И. из НИИЯФ Московского государственного университета (Титов В.И., Соловьев Г.Г., Гужова С.К., Новиков Л.С.), лаборатории профессора Михайлова М.М. из НИИЯФ Томского политехнического института (Дворецкий М.И., Шарафутдинова В.В., Соколовский А.Н., Вережкин А.С., Власов В.А., Ардышев В.М.), лаборатории профессора Козелкина В.В. из ЦНИИмаш, г. Королев, Московской области (Васильев В.Н., Трушицын А.В., Мельник О.К.). В настоящее время в мире исследованиями свойств терморегулирующих покрытий класса “солнечные отражатели” занимаются несколько

руководителей научных групп: Михайлов М.М., Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Григорьевский А.В., ОАО “Композит” – материаловедческое предприятие Федерального космического агентства (Роскосмос), Li Chundong, Harbin Institute of Technology, Claire Tonon, The Office National d’Etudes et de Recherches Aéronautiques (ONERA), Joel A. Johnson, Wright-Patterson Air Force Base, Kleiman J.I., ITL Materials Testing Laboratory.

Несмотря на значительный объем исследований, посвященных разработке новых пигментов и покрытий, улучшению их свойств, вопрос использования наноматериалов для терморегулирующих покрытий еще слабо изучен, как в России, так и за рубежом. Целью настоящей работы был анализ спектров наведенного поглощения микро- и полых частиц ZnO, а также сравнение результатов с расчетом ионизационных потерь и концентрации дефектов, полученных с помощью программного комплекса GEANT4 [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемные частицы ZnO микронных размеров были приобретены в Aladdin Chemistry и имели высокую степень чистоты 99.8%. Полые частицы ZnO получены гидротермальным методом из раствора, содержащего 2.5 моль $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1 моль деионизированной воды и 7.5 моль NH_4HCO_3 , который был перелит в автоклав с тефлоновым стаканом, нагрет до 180°C и выдержан в течение 15 ч [4]. После синтеза порошки были промыты спиртом, высушены при 60°C на воздухе и обработаны при температуре 650°C.

Морфологию поверхности анализировали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Helios NanoLab 660. Удельная поверхность, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера на приборе AutoSorb 6 ISA, составила 5–9 м²/г для объемных частиц и 32–57 м²/г для полых частиц. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X’Pert PRO MRD (40 кВ, 40 мА, CuK_{α} -излучение).

Спектры диффузного отражения измеряли на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 с шагом 5 нм/с в диапазоне 250–2500 нм. При подготовке образцов порошки смешивали с дистиллированной водой, паста была компактирована в стальные подложки высотой 4 мм и диаметром 17 мм и высушена при 60°C.

Облучение осуществляли на комплексном имитаторе факторов космического пространства

“КИФК” [5] протонами с энергией 100 кэВ в вакууме 5×10^{-5} Па, флуенс 5×10^{15} см⁻², плотность потока 10^{12} см⁻² · с⁻¹. Интегральный коэффициент поглощения рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96).

Моделирование проводили с использованием программного комплекса GEANT4, где были построены объемные частицы ZnO в форме куба размером 1000 нм и полые сферические частицы диаметром 1000 нм, толщина стенки 50 нм. Построенные геометрические формы находились в объеме моделируемой области размером 2 мкм, заполненной вакуумом. Для генерации пучка протонов с энергией 100 кэВ использован общий источник частиц. Профиль интенсивности пучка описан гауссовым распределением. Пороговая энергия смещения для атома цинка была выбрана 52 эВ, для кислорода – 57 эВ. Регистрацию рожденных частиц осуществляли на всем протяжении моделируемого объема. При моделировании учитывали процессы, используемые в наборе физики QGSP_BIG_EMU, включающие в себя: ионизацию среды, многократное рассеяние, упругое и неупругое рассеяние адронов, тормозное излучение и другие процессы.

Концентрацию центров поглощения рассчитывали по формуле Смакулы–Декстера [6]:

$$N = A \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_m \Delta E f^{-1}, \quad (1)$$

где n – показатель преломления ZnO, K_m – максимальный коэффициент поглощения [см⁻¹], ΔE – полуширина полосы [эВ], f – сила осциллятора (принимается за единицу), за числовой коэффициент A принято значение 0.96×10^{17} , учитываемое при разложении 20% лоренцевой и 80% гауссовой формы полосы поглощения.

Концентрацию дефектов по Френкелю, рассчитанную по программе GEANT4, определяли с помощью модифицированной формулы Кинчи–Пиза [7]:

$$N_{fr} = \frac{0.8 E_{dis}}{2 E_d}, \quad (2)$$

где E_d – пороговая энергия смещения, E_{dis} – диссипируемая энергия в ядерных столкновениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных РЭМ-изображений следует, что при синтезе гидротермальным методом образуются полые сферические частицы ZnO размером 500–2000 нм, часть которых скреплена между собой (рис. 1а). Выход таких частиц составляет порядка 90%. Объемные частицы микропорош-

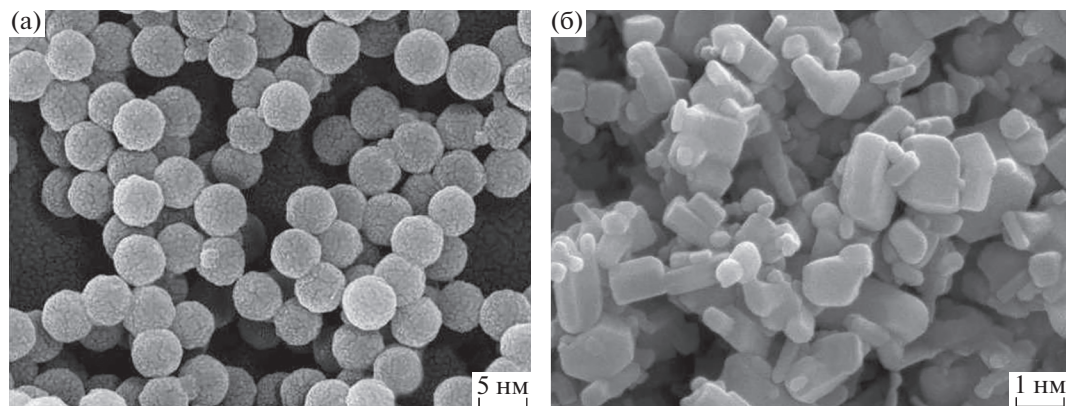


Рис. 1. РЭМ-изображения полых (а) и объемных (б) частиц ZnO.

ков (рис. 1б) представляли собой частицы в форме параллелепипеда и их обломков размером 400–1500 нм.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что при синтезе полых частиц ZnO регистрируются пики, относящиеся к структуре вюрцита (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$), аморфные фазы отсутствуют. Параметры элементарной ячейки составляют: $a = 3.251 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 5.208 \pm 0.008 \text{ \AA}$. У объемных частиц они равны: $a = 3.249 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 5.205 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Такие изменения постоянных решеток связаны с различными растягивающими напряжениями, обусловленными дефектами упаковки и приводящими к неупругой деформации решетки. В случае полых частиц такие искажения происходят вдоль оси a [8].

Из спектров диффузного отражения следует (рис. 3), что коэффициент отражения в УФ- и видимой областях достигает 90% для порошков, состоящих из объемных и полых частиц ZnO. Отражательная способность порошков объемных частиц выше, чем порошков полых частиц в области длин волн от края основного поглощения до ближней ИК-области. Меньший коэффициент отражения порошков, состоящих из полых частиц, обусловлен высокой концентрацией собственных дефектов в кристаллической решетке наноструктурированных частиц относительно микрочастиц.

Из спектров наведенного поглощения после облучения протонами ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ – спектры диффузного отражения до и после облучения соответственно) с энергией 100 кэВ, флуенс $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4) порошков объемных и полых частиц следует, что воздействие ионизирующего излучения создает центры окраски, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Для порошков ZnO характерны полосы поглощения с высокой

интенсивностью в области 2–3.2 эВ, в ближней ИК-области интенсивность полос незначительная. Интегральная полоса поглощения полых ча-

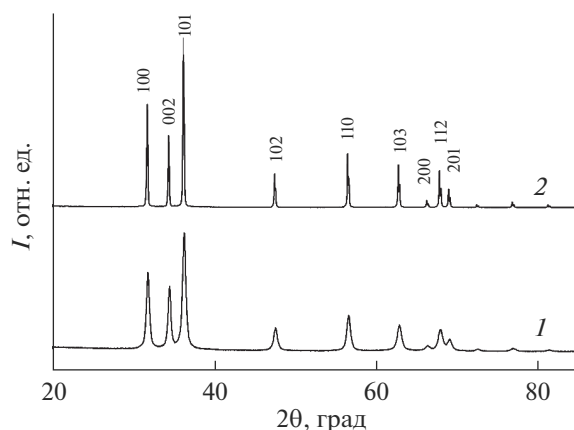


Рис. 2. Дифрактограммы полых (1) и объемных (2) частиц ZnO, обозначены дифракционные максимумы, относящиеся к гексагональной структуре вюрцита.

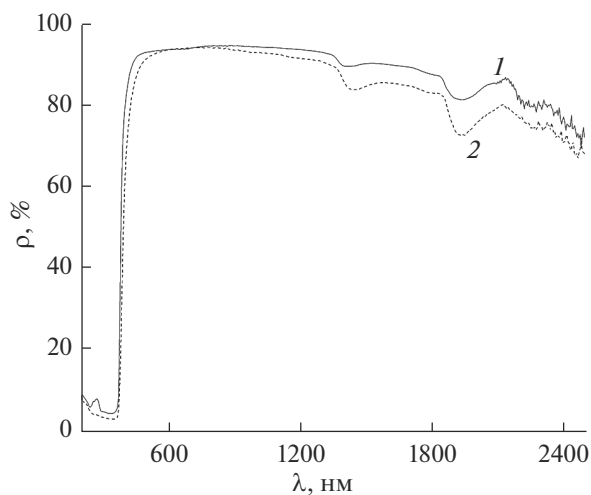


Рис. 3. Спектры диффузного отражения объемных (1) и полых (2) частиц ZnO.

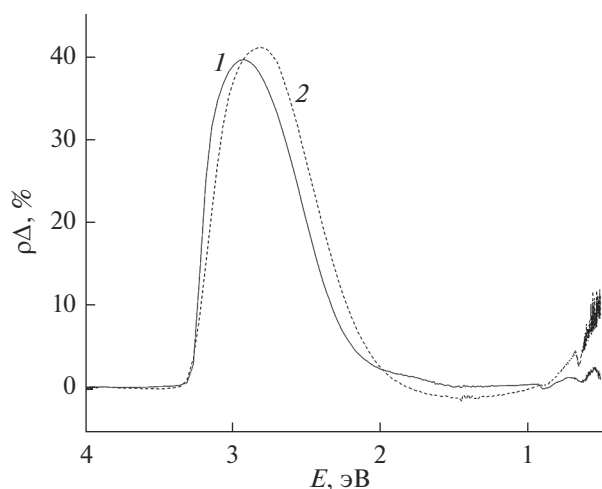


Рис. 4. Спектры наведенного поглощения объемных (1) и порых (2) частиц ZnO после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуенс $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

стиц смещена в красную область, интенсивность которой совпадает с полосой объемных частиц.

Концентрации наведенных центров, рассчитанные по формуле (1) на основе разложения спектров (рис. 5, 6) объемных и порых частиц ZnO, представлены в табл. 1. Помимо обозначенных полос поглощения имеются неидентифицированные полосы при 2.02, 1.76, 1.53, 1.4 эВ, а так-

же регистрируются полосы вблизи значений энергии 1.65, 0.87, 0.8, 0.64 эВ, которые идентифицируются как полосы поглощения различных мод ОН-групп. Полосы поглощения вблизи 0.94 эВ могут быть обусловлены молекулами кислорода и водорода, адсорбировавшимся на поверхности, или катионными вакансиями, захватившими водород ($V_{\text{Zn}}-\text{H}$).

Суммарные концентрации наведенных дефектов в облученных объемных и порых частицах ZnO представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, количества образовавшихся вакансий по цинку V_{Zn} близки в случае объемных и порых частиц ZnO, в то время как вакансии по кислороду V_{O} и межузельный кислород O_i преобладают в случае порых частиц. Концентрация межузельного цинка Zn_i имеет обратную зависимость.

Из анализа спектров $\Delta\rho_E$ (рис. 5, 6) облученных протонами порошков оксида цинка с зернами микронных размеров с учетом известных значений энергии полос поглощения собственных дефектов, способных поглощать в данных диапазонах [10–16], следует, что основной вклад в поглощение вносят межузельные ионы цинка Zn_i^+ , связанная с ней пара $V_{\text{Zn}}''-\text{Zn}_i^+$, кислородные вакансии V_{O}'' , вакансии цинка V_{Zn}' и V_{Zn}'' . Спектр порых частиц, облученных протонами, похож на спектр $\Delta\rho_E$ с микропорошками, интенсивность

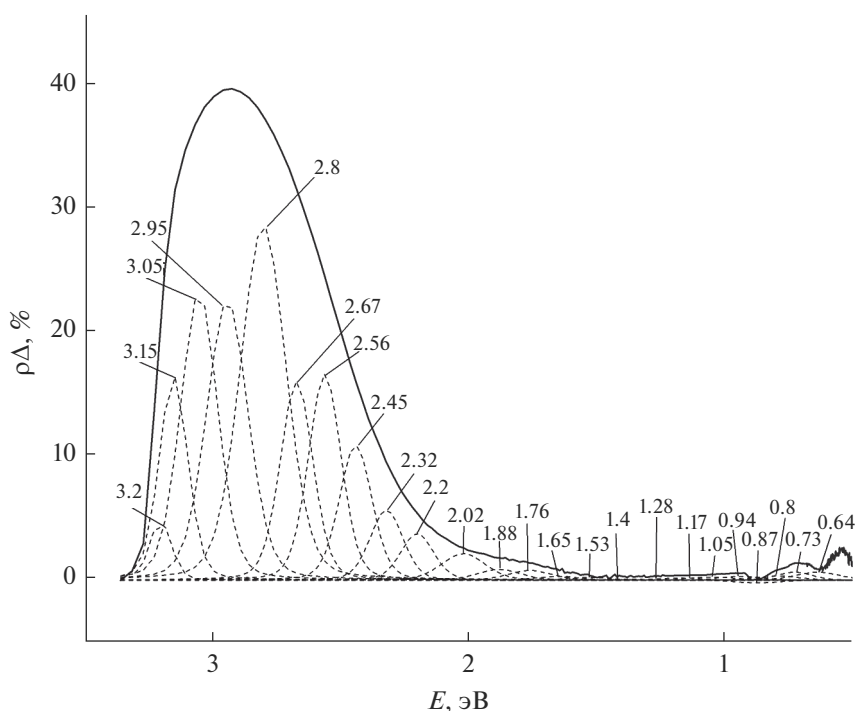


Рис. 5. Спектр наведенного поглощения объемных частиц ZnO, разложенный на элементарные составляющие; даны значения энергии полосы поглощения для дефектов различных групп.

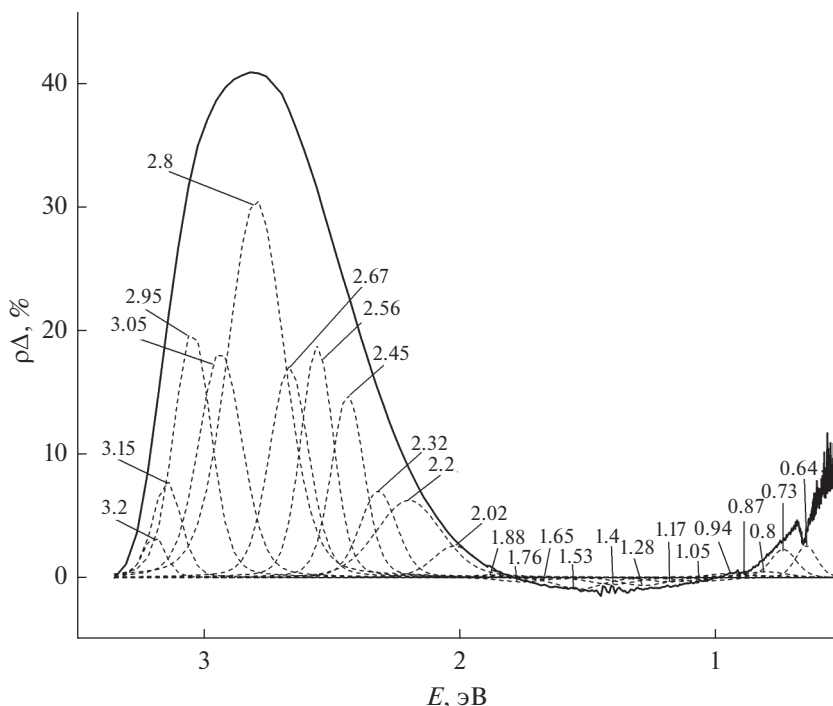


Рис. 6. Спектр наведенного поглощения полых частиц ZnO, разложенный на элементарные составляющие; даны значения энергии полосы поглощения для дефектов различных групп.

полос в их спектрах выше, но это компенсируется наличием отрицательных значений. Как в случае объемных, так и полых частиц интенсивность полос поглощения в диапазоне 1–2 эВ мала. Они обусловлены межузельными атомами O_i' и O_i^X и вакансиями кислорода V_O^X . Помимо этого, в ука-

занной области спектра полых частиц наблюдается восстановление дефектов, т.е. отжиг возникших до облучения дефектов, связанных с неидеальной морфологией поверхности.

На рис. 7 представлены модели объемных и полых частиц ZnO, построенные с использованием комплекса GEANT4. В табл. 3 приведены выход-

Таблица 1. Концентрация наведенных дефектов (n , 10^{16} м^{-3}) в облученном оксиде цинка

Тип дефекта	Энергия полосы поглощения, эВ	Объемные частицы	Полые частицы
Zn_i'	3.20	0.29496	0.21068
Zn_i''	3.15	1.31677	0.63205
V_{Zn}''	3.05	2.42285	2.10683
V_{Zn}'	2.95	2.63353	2.26484
Zn_i'	2.80	3.16024	3.16024
V_O''	2.67	1.47478	1.89614
V_O'	2.45	1.00074	1.36944
O_i''	2.32	0.52144	0.73739
V_{Zn}^X	2.20	0.34605	1.15875
O_i'	1.88	0.10534	0.02634
V_O^X	1.05	0.03160	-0.03687
O_i^X	0.73	0.06320	0.16855

Примечание. Обозначение дефектов представлено в соответствии с нотацией Крегера–Винка [9].

Таблица 2. Суммарная концентрация (n , 10^{16} м^{-3}) наведенных дефектов в облученном оксиде цинка

Суммарная концентрация дефектов	Объемные частицы	Полые частицы
Вакансии по кислороду	2.50712	3.23871
Вакансии по цинку	5.40243	5.53042
Межузельный кислород	0.68998	0.93228
Межузельный цинк	4.77197	4.00297

Таблица 3. Результаты численного моделирования воздействия низкоэнергетических протонов на частицы ZnO с использованием программного пакета GEANT4

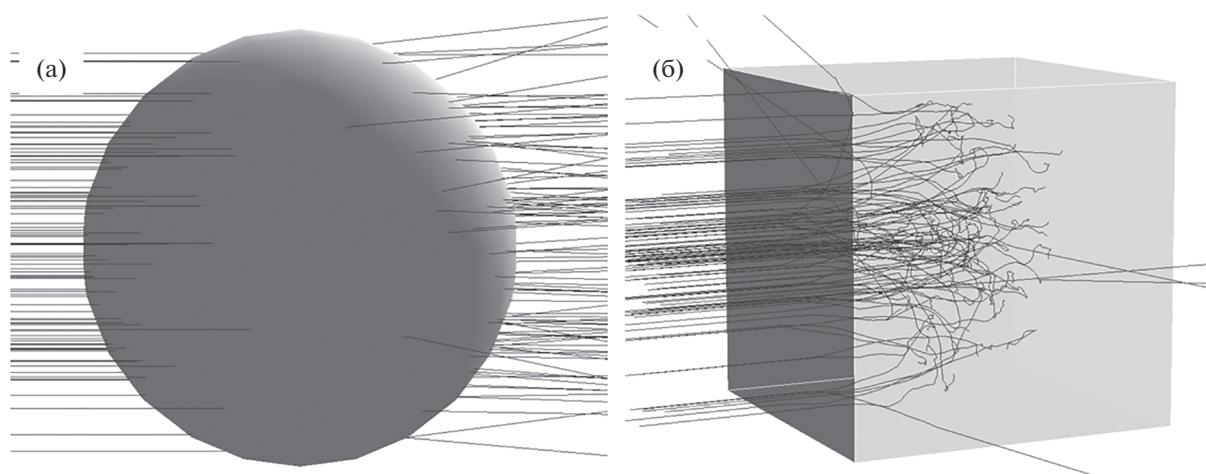
Параметр	Объемные частицы	Полые частицы
Длина свободного пробега, Å	1.315 ± 0.001	8.969 ± 0.014
Общее количество первично выбитых атомов	15475821	160033
Средняя кинетическая энергия первично выбитых атомов, эВ	1.225 ± 0.004	1.612 ± 0.071
Концентрация пар Френкеля, 10^{16} м^{-3}	17.160	3.267
Удельные ионизационные потери, $\text{МэВ} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$	252.3	332.1

ные данные расчетной модели. Из полученных данных следует, что в полых частицах образуется на порядок меньшее, чем в объемных частицах, количество первично выбитых атомов, что обуславливает меньшую концентрацию радиационных дефектов в них.

При анализе экспериментальных и расчетных данных можно заметить соответствие порядка величины концентраций образовавшихся дефектов в объемных частицах оксида цинка. Суммарная концентрация дефектов, исходя из экспериментальных результатов, равна 15.5×10^{16} и $17.16 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$ в расчетной модели. Соответственно, в случае полых частиц имеем 15.6×10^{16} и $3.267 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Предположительно, незначительные несовпадения численных значений концентраций дефектов обусловлены следующими причи-

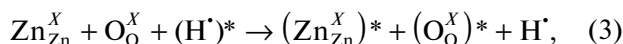
нами: разницей в подходах к расчету величин, малым количеством бомбардирующих частиц, жестко заданными значениями пороговой энергии смещения в расчетной модели, а также использованными в расчетах по формуле Смакулы–Декстера значениями силы осциллятора (значения данного параметра для каждого дефекта необходимо подбирать отдельно). Также можно предположить, что численные различия обусловлены дефектами, возникшими при получении полых образцов, в то время как построенная геометрическая модель представляет собой идеальную сферу.

Из данных численного моделирования об энергетических потерях (рис. 8) получаем обратную экспоненциальную зависимость для объемных частиц. Вид кривой полностью соответствует

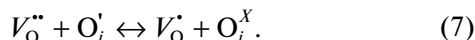
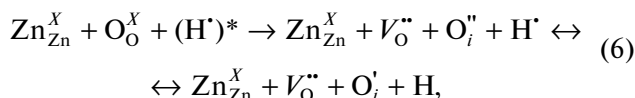
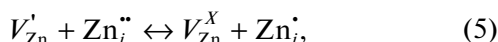
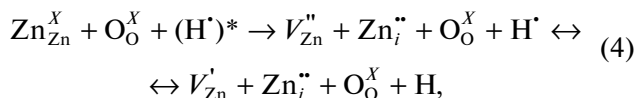
**Рис. 7.** Моделирование прохождения пучка первых 100 протонов через полую (а) и объемную (б) частицу ZnO.

тормозной способности вещества, пик Брэгга приходится на ~ 780 нм. В случае полых частиц, в связи с наличием пустот, наблюдается резкий спад после 50 нм и подъем после 950 нм.

Дефектообразование при облучении протонами порошков оксидов обусловлено радиационным повреждением, которое определяется как минимум двумя процессами. Первый процесс — это ионизационный механизм, характерный для поверхностного слоя, когда протон с большой энергией налетает на межатомную связь, разрушает ее, захватывает электрон и образует два ионизированных атома:



где Zn_{Zn}^X , O_{O}^X — атомы катионов и кислорода в узлах решетки; $(\text{H}^*)^*$, H^* — ускоренный и термализованный протон соответственно. На поверхности возможны также случайные процессы выбивания слабо связанного кислорода с образованием анионных вакансий. При этом протон также осуществляет захват электрона. Выбитый кислород индуцирует вторичные атомные столкновения. Второй процесс первичного радиационного повреждения, наравне с первым, происходит в объеме поликристалла. Он осуществляется преимущественно за счет выбивания атомов из узлов с образованием вакансий в следующих реакциях:



Термализованный водород и кислород могут диффундировать из решетки к поверхности поликристалла с последующей десорбцией. Оставшиеся после этого этапа дефекты равновесные и могут сохраняться длительное время. Эти дефекты будут определять оптические свойства облученного порошка. Термализованные протоны могут взаимодействовать с вакансиями цинка или межзольным кислородом и образовывать устойчивые дефекты ($V_{\text{Zn}}-\text{H}$).

Повышенная радиационная стойкость к действию протонов полых частиц по сравнению с объемными частицами связана с тем, что в этих частицах основной механизм дефектообразования носит поверхностный характер. Для таких структур характерны большие ионизационные потери (на что также указывают данные табл. 3) и

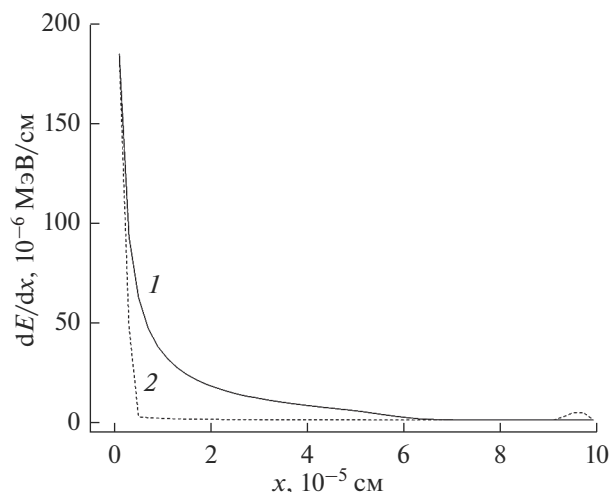


Рис. 8. Зависимость удельной потери энергии от глубины объемной (1) и полых (2) частицы ZnO.

высокая способность к релаксации радиационных дефектов в тонком слое сферы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований показали, что отражательная способность полых частиц ZnO во всей области спектра 200–2500 нм меньше, чем объемных частиц микронных размеров. Причиной такого уменьшения является большая удельная поверхность полых частиц. Анализ экспериментальных и расчетных данных демонстрирует соответствие концентраций образовавшихся дефектов по порядку величины. Экспериментальная концентрация объемных частиц равна $15.5 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$, расчетная — $17.1 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Соответственно, концентрации полых частиц равны 15.1×10^{16} и $3.3 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Более высокая радиационная стойкость при облучении протонами полых частиц по сравнению с объемными частицами обусловлена релаксацией первичных дефектов в тонком слое сферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiomarsipour N., Razavia R.S., Ghani K.* // Dyes and Pigments. 2013. V. 96. P. 403.
2. *Singh S.C.* // J. Nanoeng. Nanomanuf. 2013. V. 3. P. 1.
3. *Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186.
4. *Neshchimenko V.V., Li C.D., Mikhailov M.M., Dudin A.N.* // Phys. Technol. Nanostr. Mater. 2018. V. IV. P. 338.
5. *Абраимов В.В., Негода А.А., Колыбаев Л.В.* // Космическая наука и технология. 1995. Т. 1. № 2–6. С. 76.
6. *Dexter D.L.* // Phys. Rev. B. 1956. V. 101. P. 48.
7. *Leroy C., Rancoita P.* Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2016. 1344 p.

8. *Kahoulia M., Barhoumia A., Bouzida A. et al.* // *Superlatt. Microstr.* 2015. V. 85. P. 7.
9. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
10. *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. 416 с.
11. *Erhart P., Albe K., Klein A.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 205203.
12. *Oba F., Togo A., Tanaka I. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 245202.
13. *Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafelicci M., Jr., Davolos M.R.* // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3. P. 749.
14. *Hu J., Pan B.C.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 154706.
15. *Sun Y., Wang H.* // *Physica B.* 2003. V. 325. P. 157.
16. *Lin B., Fu Z., Jia Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 943.

Radiation Defects Induced by Proton Exposure in the Hollow Particles of Zinc Oxide

A. N. Dudin^{1, *}, V. V. Neshchimenko^{1, **}, V. Y. Yurina¹

¹*Amur State University, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

**e-mail: andrew.n.dudin@gmail.com*

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

The hydrothermal synthesis of zinc oxide powders consisting of spherical hollow particles has been carried out. A comparative analysis of diffuse reflectance spectra and their changes after irradiation of powders of micron-sized hollow and bulk particles of zinc oxide with 100 keV protons has been performed. The results of physical and mathematical modeling using the GEANT4 software package for the interaction between a low-energy proton beam and zinc oxide particles are presented. A comparative analysis of the calculation results with experimental data is carried out. Hollow particles are found to have a higher radiation resistance to protons compared with micron-sized bulk particles. The effect is determined by the absence of radiation defects in the volume of spherical particles, large ionization losses associated with surface defect formation and a high ability of radiation defects to relax in a thin layer of spheres.

Keywords: zinc oxide, hollow particles, optical properties, irradiation, defects, modeling, GEANT4.

УДК 621.891:678.067:539.538

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ МЕТОДАМИ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

© 2020 г. О. О. Щербакова^{a, *}, Т. И. Муравьева^{a, **}, И. В. Шкалей^a,
Д. Л. Загорский^{a, b}, И. Ю. Цуканов^a

^aИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
Москва, 119526 Россия

^bРоссийский государственный университет нефти и газа им И.М. Губкина,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

**e-mail: muravyeva@list.ru

Поступила в редакцию 14.12.2019 г.

После доработки 15.01.2020 г.

Принята к публикации 18.01.2020 г.

В работе оценивалось влияние введения добавок легкоплавких легирующих элементов в антифрикционные алюминиевые сплавы на изменение поверхности после трибологических испытаний. Описаны составы и проведена подготовка образцов. Для исследования применялась комбинация методов электронной микроскопии (с элементным анализом), а также зондовой микроскопии (с модами токов растекания и анализа теплопроводности). Показано, что после термообработки в обоих сплавах фазовые составляющие приобретают глобулярную форму. В процессе трения происходит деформация зерен, выделение мягкой фазы на поверхность и массоперенос. Твердые фазовые составляющие материала колодки выступают в качестве абразива, в то время как на ролике массоперенос приводит к формированию пленки вторичных структур переменной толщины (при определенных условиях она утолщается, что может привести к образованию задира). Анализ срезов позволил установить наличие приповерхностного слоя (толщиной 50–100 мкм) с измененной структурой. Методом СЗМ установлено, что карта теплопроводности на микроуровне коррелирует с картой электропроводности. Был проведен рентгеноструктурный анализ поверхностей до и после трибоиспытаний, который показал, что период решетки уменьшается, ее деформация увеличивается и появляется текстура.

Ключевые слова: алюминиевые антифрикционные сплавы, трибологические испытания, массоперенос, пленка вторичных структур, электронная микроскопия, зондовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S1028096020080154

ВВЕДЕНИЕ

Тенденцией последних лет в машиностроении является замена дорогостоящих бронз алюминиевыми сплавами. Такая замена целесообразна в ряде направлений использования, в частности, при разработке подшипниковых узлов [1, 2]. При этом сохранение и улучшение высоких эксплуатационных свойств является актуальной задачей [3–5]. Эта задача может быть решена, в частности, за счет научно обоснованного выбора сплава (основы и легирующих элементов). Сплавы на основе алюминия отвечают основным требованиям, обладая при этом сопоставимыми с бронзами антифрикционными характеристиками. В работах [6–8] показано, что в качестве анти-

фрикционных материалов для подшипниковых узлов одними из оптимальных считаются сплавы системы Al–5% Si–4% Cu–6% Sn. Известно также, что изменение количества составляющих элементов и/или добавки других металлов (например, легкоплавких) может влиять на структуру и свойства сплавов данной системы.

Для оценки эффективности различных составов проводятся исследования эксплуатационных характеристик – в первую очередь это трибологические испытания [8, 9]. При проведении последних оцениваются не только сами трибологические свойства, но и исследуются изменения, происходящие на контактных поверхностях и в приповерхностных слоях при трении. Эти иссле-

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

Номер сплава	Содержание компонента, %						
	Al	Si	Cu	Sn	Bi	Pb	Cd
1	Основа	5	4	4	0.5	0.5	0.5
2		5	4	4	0.5	0.5	–

дования проводятся комплексом различных методов, прежде всего, микроскопических и дифракционных.

Наиболее эффективны здесь комбинированные исследования, проводимые различными, взаимодополняющими методами. Так, проводятся электронномикроскопические исследования (СЭМ) поверхностей не только во вторичных, но и в обратно отраженных электронах, что значительно повышает возможности исследования, и это позволяет точнее изучать морфологию поверхности и визуализировать ее фазовый состав. Важнейшей особенностью современных исследований является одновременное проведение элементного (рентгеноспектрального) анализа. Метод СЭМ используется и для оценки состояния приповерхностных слоев на срезах образцов.

Ценность исследований на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) заключается как в получении топографических изображений поверхности, дополняющих СЭМ – исследования поверхности [10], так и в возможности использования дополнительных мод. Среди множества последних можно отметить измерение латеральных сил (напрямую связанных с фрикционными свойствами), поверхностных тепло- и электропроводности.

Рентгеноструктурный анализ, один из самых широко распространенных методов исследования, к сожалению, почти не применяется в исследованиях изменений на поверхностях трения. Проведение таких исследований может дать информацию о параметре решетки поверхностных слоев материала, о деформации этой решетки и о наличии и изменении текстуры.

Целью настоящей работы было изучение изменений поверхности новых антифрикционных алюминиевых сплавов, происходящих в процессе трения, с применением комплекса вышеупомянутых методов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы

В работе изучались образцы двух экономно легированных сплавов на основе системы Al–5% Si–4% Cu–4% Sn. Известно, что состав сплава определяется рядом факторов. Сплав должен обладать достаточной твердостью и хорошей фор-

мозаполняемостью (высокими литейными свойствами), что и обеспечивает композиция Al–5% Si–4% Cu [11]. Также сплав должен содержать достаточное количество легкоплавких элементов, что важно для уменьшения трения и обеспечения сопротивления задиру при сухом трении или в условиях смазки. Известно, что в экстремальных условиях трения на контактной поверхности происходит выделение этих элементов, которые защищают поверхность, выполняя функцию твердой смазки [12, 13]. Ранее проведенные исследования показали, что добавка Bi в сплав-основу увеличивает заполняемость формы, а добавка Cd повышает прочность и твердость сплава [11]. На основе этого были предложены два сплава, расчетный химический состав которых приведен в табл. 1.

Образцы подвергались термообработке, которая заключалась в нагреве до 500°C с последующей закалкой в воду и старением. Данный режим термообработки был ранее подобран для сплавов сходного состава в работе [11].

Подготовка образцов

Для изучения топографии и элементного состава исходной поверхности литых и термообработанных сплавов были приготовлены шлифы. Это делалось с использованием шлифовально-полировального комплекса “TegraPol-25” и “TegraForce-5” (“Struers”, Дания). Для исследования приповерхностных слоев после испытаний на программируемом отрезном станке “Accutom-5” (“Struers”, Дания) были изготовлены торцевые срезы образцов, которые также шлифовали и полировали.

Трибологические испытания

Трибологические испытания сплавов проводили на трибометре Т-05 по схеме колодка (из исследуемого материала) – ролик (контртело из стали Ст45), с пошаговым изменением нагрузки. Данная контактная пара исследовалась по ранее отработанной методике [8]. Исследования проводились при давлениях 0.5 МПа и 1 МПа, без смазки. Отметим, что данные режимы позволяют ускорить эксперимент (проводить экспресс-испытания), при давлении 1 МПа для данных сплавов моделируются условия близкие к экстремальным.

Для рентгеноструктурных исследований были проведены специальные трибологические испытания на трибометре УМТ-3 по схеме “палец – плоскость” с возвратно-поступательным движением. Палец представлял собой торец цилиндра диаметром 6 мм из исследуемых сплавов, плоскость – контртело в виде пластины размером 20 × 40 × 10 мм из стали марки Ст45. Испытания проводились с постоянной нагрузкой на палец

5 Н, скорость перемещения составляла 5 мм/с, длина хода – 15 мм.

Микроскопические исследования

В работе применялась комплексная методика микроскопических исследований.

Электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-650 (комп. “FEI”) с аналитическим оборудованием EDAX (включающем рентгено-спектральный микроанализатор EDS и дифракционную камеру EBSD). Использовались одновременно два режима вторичных и обратно отраженных электронов с ускоряющим напряжением до 25 кВ. Исследовались образцы до и после термообработки, а также до и после трибологических испытаний.

Зондовая микроскопия

Исследования на наноуровне проводились с использованием различных методов зондовой микроскопии. Исследование электрических и теплопроводящих свойств поверхности сплавов проводилось в НТ-МДТ (Зеленоград) на приборе Нтегра Прима (НТ-МДТ). Применялись кантилеверы с жесткостью 50 Н/м. При этом предварительное измерение рельефа поверхности осуществлялось в контактном и полуконтактном режиме. Проводилось измерение карты тока поверхностного растекания и теплопроводности образцов.

При измерении тока растекания между поверхностью образца и зондом подавалось постоянное напряжение до 10 В и для различных точек поверхности измерялся протекающий ток. Теплопроводность оценивалась с помощью приставки сканирующей тепловой микроскопии (СТМ) с использованием специального зонда, к концу которого, представляющего собой сопротивление, прикладывалось напряжение заданной величины. Температура зонда измерялась по изменению его сопротивления, встроенного в плечо моста Уинстона. Для определения теплопроводности поверхности зонд сначала нагревался до определенной температуры, которая при взаимодействии с поверхностью изменялась. В условиях достаточно медленного сканирования, когда можно пренебречь переходными процессами, температура зонда изменялась обратно пропорционально теплопроводности материала в области его контакта с поверхностью. Таким образом, регистрируемая при этом разница температур давала информацию о теплопроводящих свойствах образцов.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования поверхности образцов до и после трибоиспытаний проводились на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Анализ дифрактограмм осуществляется на основе программного продукта PDXL (Rigaku) с использованием базы данных PDF-2. Количественный анализ проводится с использованием метода Ритвельда, реализованного в пакете программ PDXL (Rigaku). Дифрактограммы снимались в симметричном режиме, диапазон сканирования составлял от 20 до 170, “шаг 0.05°”, скорость детектора 3°/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние термообработки

Для обоих образцов была исследована структура исходной поверхности образцов и ее изменение в результате термообработки. На рис. 1 показаны поверхности сплавов № 1 и № 2 (полученные методом СЭМ в литом состоянии и после термообработки). В табл. 2 приведен химический состав выделенных исследуемых областей.

Анализ СЭМ изображений и табл. 2 показывает, что несмотря на некоторое различие состава (сплав № 1 содержит в своем составе Cd) оба сплава близки по структуре и содержат в своем составе сходные фазы. Ранее, для сплавов сходного состава было показано, что термообработка приводит к сфероидизации отдельных фаз и к значительному растворению меди в алюминиевой матрице [10, 14, 15]. В настоящей работе показано, что термообработка приводит к аналогичным изменениям. Так, после термообработки удлиненные фазовые составляющие сплава – кремниевые и легкоплавкие фазы, принявшие более компактную округлую форму.

Зондовая микроскопия

Для обоих образцов применялись новые методы изучения свойств поверхности, включающие комбинацию исследования топографии поверхности и изучения поверхности дополнительными модами зондовой микроскопии. С помощью дополнительных мод СЭМ были проведены измерения карты тока поверхностного растекания и теплопроводности образцов. Отметим, что при этом электропроводность и теплопроводность были измерены независимо. На рис. 2 представлены полученные изображения образца № 2 в литом и термообработанном состоянии – приведены изображения рельефа и карты температуры.

Более высокая температура зонда соответствует более светлым областям на изображении и качественно свидетельствует об их меньшей теплопроводности. На рис. 2а, 2б можно выделить

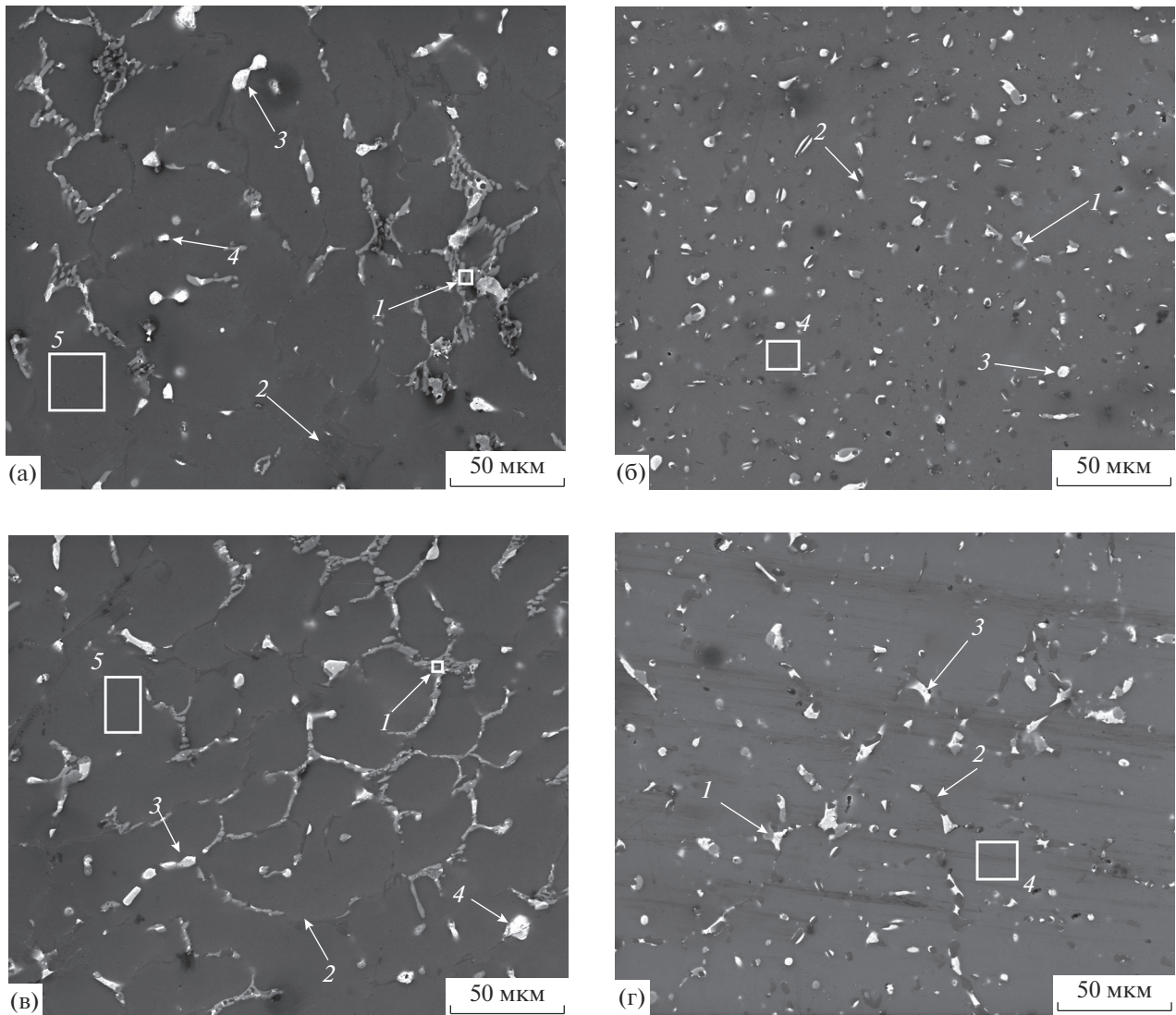


Рис. 1. СЭМ-изображения (во вторичных электронах) исходной поверхности сплавов: а – № 1 в литом состоянии; б – № 1 в термообработанном состоянии; в – № 2 в литом состоянии; г – № 2 в термообработанном состоянии.

участки рельефа (фаза 1), на которых температура зонда фактически такая же, как и матрицы (твердые фазовые включения – Al_2Cu или Al-Si), т.е. их теплопроводности одинаковы. На участках, обозначенных цифрой 2 (мягкая фазовая составляющая Sn-Pb-Bi), зонд имеет наибольшую температуру, т.е. в этих местах имеется наибольшее тепловое сопротивление при теплообмене. На остальных участках температура зонда имеет промежуточное значение, но выше, чем температура матрицы.

На термообработанном образце распределение температуры зонда имеет более однородный характер (рис. 2г): более высокая температура, соответствующая меньшей теплопроводности, наблюдается только на примесях, локализованных в основном на границах фазы – Al-Si , включения

которой имеют овальную форму. Теплопроводность фазы Al-Si не сильно отличается от теплопроводности матрицы. Другая фаза Al_2Cu не наблюдается именно на данном исследуемом участке, поскольку при термообработке медь значительно растворяется в Al -матрице. Из полученных результатов можно сделать вывод, что значения теплопроводности у термообработанных образцов несколько ниже, чем у литых. Это связано с растворением некоторого количества фазовых составляющих в алюминии.

Сопоставление карт теплопроводности и поверхностной проводимости образца № 2 в литом состоянии представлено на рис. 3. Один и тот же участок был просканирован вначале в режиме тепловой микроскопии, а затем в режиме поверхностной проводимости (измерение тока).

Таблица 2. Химический состав поверхностей сплавов № 1 и № 2 в литом и термообработанном состоянии

№ образца	№ исследуемого участка	Установленный химический состав, масс. %						
		Al	Si	Sn	Cu	Pb	Bi	Cd
№ 1 Литой	1 (Al ₂ Cu)	44.07	1.46	3.52	49.01	0.90	0.70	0.34
	2 (Al-Si)	45.62	51.28	0.67	1.39	0.45	0.36	0.23
	3 (Мягкая фаза)	1.86	0.03	89.05	1.38	1.95	1.89	3.84
	4 (Мягкая фаза)	5.44	–	27.72	0.17	9.78	53.65	3.24
	5 (Матрица)	96.39	1.41	0.01	1.09	0.41	0.25	0.44
	All area	90.58	2.83	1.88	3.67	0.59	0.33	0.12
№ 1 Термообработанный	1 (Al ₂ Cu)	42.32	1.37	1.10	53.93	0.58	0.60	0.10
	2 (Al-Si)	33.90	57.87	5.47	1.44	0.75	0.40	0.17
	3 (Мягкая фаза)	6.79	1.69	84.89	1.53	1.19	2.87	1.04
	4 (Матрица)	93.64	1.24	0.05	3.81	0.55	0.55	0.16
	All area	89.05	4.51	1.38	4.07	0.48	0.41	0.10
№ 2 Литой	1 (Al ₂ Cu)	51.58	1.36	3.78	42.31	0.54	0.43	–
	2 (Al-Si)	57.00	39.08	1.16	1.84	0.49	0.43	–
	3 (Мягкая фаза)	2.84	0.00	88.98	0.77	2.67	4.74	–
	4 (Мягкая фаза)	2.38	0.00	58.12	0.02	20.83	18.65	–
	5 (Матрица)	97.60	0.62	0.02	1.19	0.30	0.27	–
	All area	88.54	3.63	2.71	3.95	0.52	0.65	–
№ 2 Термообработанный	1 (Al ₂ Cu)	42.66	0.16	2.00	53.91	0.88	0.39	–
	2 (Al-Si)	30.01	60.61	6.74	1.47	0.62	0.55	–
	3 (Мягкая фаза)	4.46	–	82.65	2.87	1.03	8.99	–
	4 (Матрица)	94.85	0.27	0.01	4.05	0.41	0.41	–
	All area	87.23	4.80	3.12	4.30	0.29	0.26	–

Сопоставление рис. 3б и 3в показывает, что полного соответствия между теплопроводностью поверхности и ее электрической проводимостью нет. Причин этого может быть несколько: наличие областей, покрытых непроводящим окислом, изменение площади контакта между зондом и поверхностью в различных точках рельефа поверхности, отличие фазового состава в различных областях. Однако в большинстве случаев для измеренных образцов корреляция между электропроводностью и теплопроводностью существует, что качественно согласуется с законом Видемана–Франца для металлов. Такой вывод дает возможность при оценке тепловых характеристик поверхности заменить трудоемкую операцию получения карты отклонения температуры зонда на простую операцию определения токов растекания.

СЭМ-исследования влияния трибологических испытаний на структуру поверхности

При испытаниях на износ было установлено, что у обоих сплавов наблюдается задиры при давлении 1.0 МПа. Результаты исследований показали,

что сплав № 2 обладает более высокой износостойкостью. На рис. 4 в качестве примера приведены СЭМ-изображения поверхностей контактных пар (колодок и роликов) сплавов № 1 и № 2 после трибоиспытаний при максимальном давлении 1.0 МПа. В табл. 3 и 4, соответственно, приведен элементный состав для колодок и роликов при давлениях 0.5 и 1.0 МПа.

Исследования показали, что топография и химический состав поверхности после испытаний при различных давлениях сильно различается. Так, при минимальных давлениях на поверхности колодки из сплава № 2 с меньшим содержанием легкоплавких элементов обнаружено железо (табл. 3). Это связано с тем, что ввиду малого количества смазывающего компонента твердые фазовые составляющие сплава выступают в качестве абразива, провоцируя массоперенос железа со стальной поверхности контртела. В тоже время на поверхности ролика также происходит массоперенос материала колодки, приводящий к формированию пленки вторичных структур (ВС-темная фаза на СЭМ-изображении рис. 4б, 4г). С увеличением давления неравномерно нанесен-

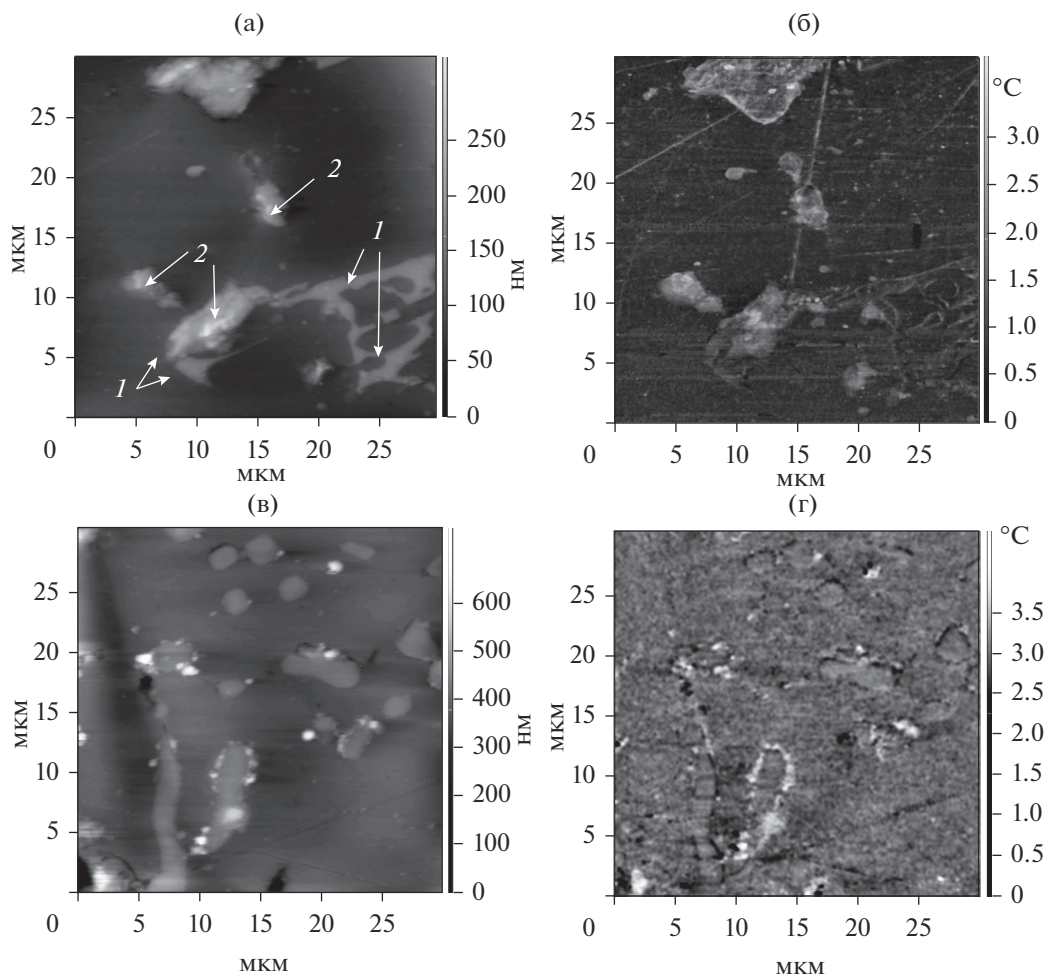


Рис. 2. СЗМ-изображения топографии образца № 2: а – топография литого образца; б – карта отклонения температуры зонда от номинального значения литого образца; в – топография термообработанного образца; г – карта отклонения температуры зонда от номинального термообработанного образца.

ная пленка ВС утолщается, что приводит к развитию макрорельефа и способствует образованию задира. При моделировании экстремальных условий (увеличении давления до 1 МПа, без смазки) имеет место сильный нагрев трущихся поверхностей: происходит расплавление не только легкоплавкой фазы, но и самой алюминиевой матрицы, которая переносится на поверхность ролика. При этом изменяется характер контакта (алюми-

ний по алюминию) и прекращается перенос железа с поверхности ролика на поверхность колодки.

Торцевые срезы

Для более полного изучения процессов, происходящих в зоне контакта при трении, были приготовлены срезы колодок после испытаний, которые позволили исследовать приповерхностные слои сплавов. На рис. 5 в качестве примера

Таблица 3. Химический состав поверхностей колодок после испытаний из сплавов № 1 и № 2

Давление	Колодка из сплава	Содержание элементов, масс. %								
		O	Al	Si	Cu	Sn	Fe	Pb	Bi	Cd
0.5 МПа	№ 1	0.6	85.5	6.9	3.4	2.7	0.2	0.3	0.1	0.3
	№ 2	16.8	65.6	4.8	3.1	2.6	6.5	0.4	0.2	—
1.0 МПа	№ 1	15.3	72.5	5.7	2.7	2.4	0.2	0.6	0.2	0.4
	№ 2	11.3	75.9	6.5	2.9	2.6	0.2	0.4	0.2	—

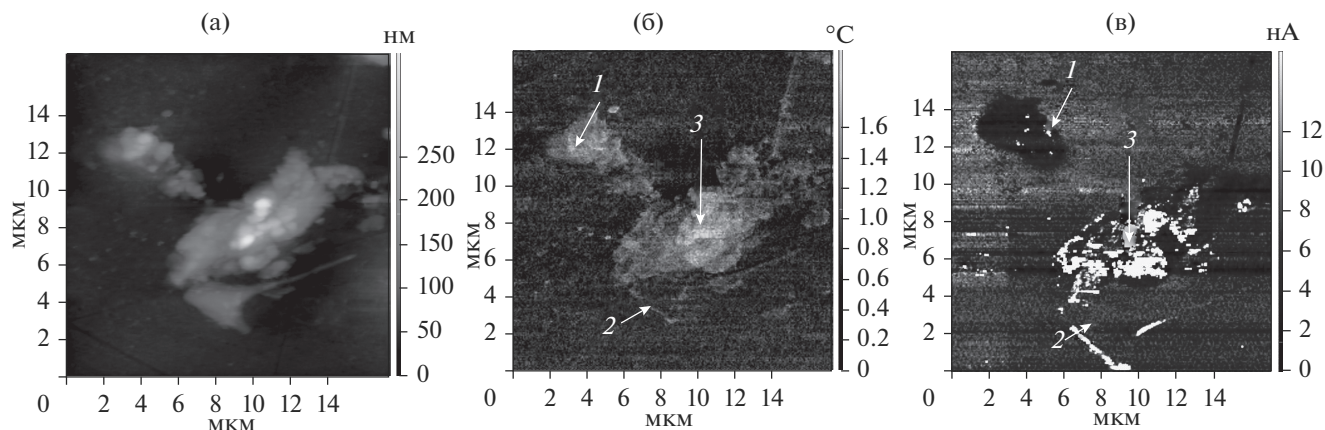


Рис. 3. СЗМ-изображения поверхности литого образца № 2: а – топография (17×17 мкм); б – карта отклонения температуры зонда от номинального значения (17×17 мкм); в – карта распределения тока растекания (18×18 мкм).

приведены СЭМ – изображения среза колодки из сплава № 2 после трибологических испытаний при максимальном давлении 1 МПа. Для идентификации фаз и оценки их изменений (рис. 5б, 5в, 5г) представлены карты распределения отдельных химических элементов.

При изучении срезов всех образцов видно, что в приповерхностной области структура заметно отличается от структуры в объеме. Так, на ней прослеживаются фазовые составляющие, упорядоченные в направлении трения (“дорожки”). Это связано с тем, что в процессе трения в приповерхностных слоях происходит деформирование зерен и дендритных ячеек алюминиевой матрицы, приводящее к изменению геометрии этих составляющих. Исследования срезов всех сплавов позволяют оценить толщину деформированного слоя: для обоих сплавов это 20–30 мкм (для давлений 0.5 МПа) и 50–80 мкм (для давлений 1 МПа).

Рентгеноструктурные исследования поверхности

С помощью рентгеноструктурного анализа были получены результаты количественного анализа поверхностей образцов (табл. 5) и рентгенограммы до и после трибологических испытаний. В качестве примера на рис. 6 приведены данные для образца № 2 после трибологических испытаний.

Анализ графиков позволяет сделать вывод о том, что рентгеноструктурный анализ не выявил наличие интерметаллидов в сплаве. По данным исследования образец является смесью различных фаз – твердых растворов соответствующих элементов. Во всех образцах основными фазами являются алюминиевая и кремниевая. Причем фаза на основе Al (решетка – кубическая, гранцентрированная, типа меди; $Fm-3m$) является до-

минирующей. Кремний при анализе показывает себя как чистый компонент, но в действительности является эвтектикой Si + Al. Отметим, что оцененное рентгеновским методом содержание олова значительно выше, чем его заявленное содержание в объеме. Очевидно, это связано с различием содержания олова в объеме (задаваемым при получении) и его содержанием на поверхности (измеряемое рентгеновским методом). Также наблюдается сильное изменение концентрации олова (табл. 5) на поверхности после трибоиспытаний, что, очевидно, связано как с его переходом из объемных слоев к поверхности, а с поверхности – на контртело. Отметим, что первый процесс приводит к повышению концентрации олова на поверхности колодки, а второй – к уменьшению.

В табл. 6 представлены полученные величины периода решетки алюминиевой фазы в обоих сплавах до и после испытаний.

Отметим, что в исходном состоянии оба образца имеют практически одинаковые параметры решетки. После трибоиспытаний значения периода решетки уменьшается в обоих случаях, однако для образца № 2 этот эффект выражен значительно сильнее. Сам эффект может быть связан с изменением состава твердого раствора алюминия. Другой причиной может быть деформация (сжатие) решетки. Сильное различие эффекта в двух образцах объясняется, очевидно, различием в их химических составах (наличием кадмия в образце № 1).

Полученные результаты позволяют также определить микродеформацию образцов. Известно, что микродеформацию вызывает непостоянство расстояний между атомными плоскостями, вызываемое, например, различными дефектами решетки. При этом микродеформация кристаллической решетки определяется как $\Delta d/d = 0-1$, где Δd – средняя величина отклонения периода

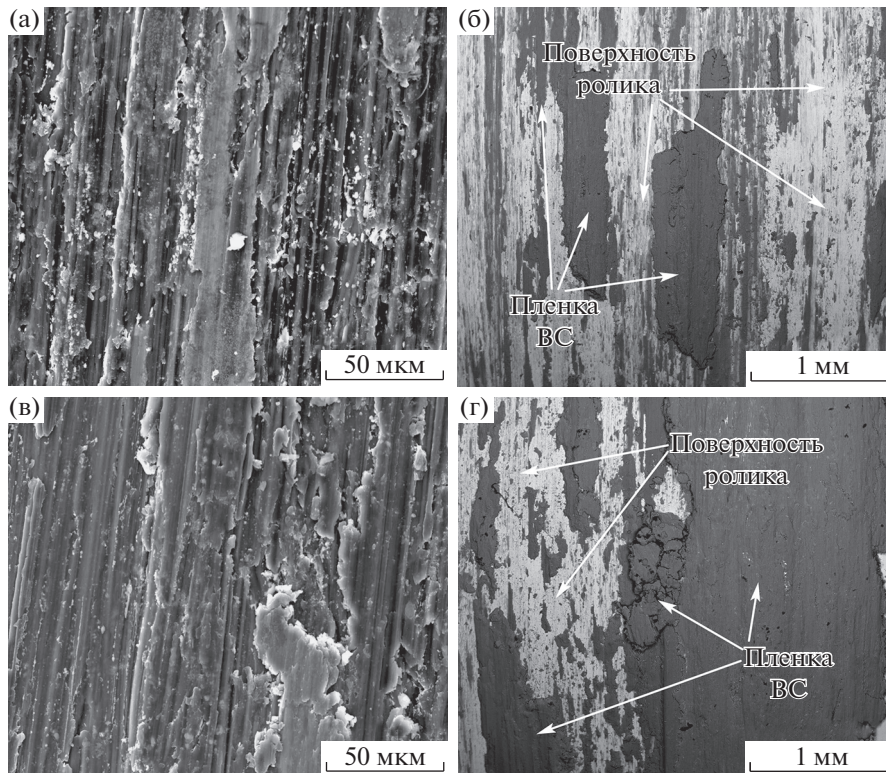


Рис. 4. СЭМ-изображение (в обратно отраженных электронах) контактной пары колодка – ролик после трибологических испытаний при давлении 1 МПа: а – поверхность колодки из сплава № 1; б – поверхность ролика после испытания сплава № 1; в – поверхность колодки из сплава № 2; г – поверхность ролика после испытания сплава № 2.

от его среднего значения *d*. Рассчитанные значения деформации приведены в табл. 7.

Видно, что в исходном состоянии микродеформации сплава № 1 и сплава № 2 заметно различаются: очевидно, это связано с наличием кадмия в составе первого сплава.

Видно, что для обоих образцов трибоиспытания приводят к увеличению деформации, однако для второго образца этот эффект значительно выше (это находится в соответствии с данными по периодам решетки). Значения деформации могут свидетельствовать, в частности, о степени дефектности кристаллической решетки. Так, для второго образца, где наблюдается изменение от 0.125 до 0.190%, можно оценить диапазон плотно-

сти дислокаций в 10^8 – 10^9 (это значение соответствует состоянию с минимальными дефектами в кристаллической решетке).

По параметрам рентгенограмм была сделана попытка оценить степень текстурированности образцов. Известно, что текстура возникает в результате направленного внешнего воздействия, (например, в процессе деформации при трении) и может характеризовать это воздействие. Полученные данные приведены в табл. 8.

Из анализа табл. 8 можно предположить некоторое изменение текстуры в процессе трибоиспытаний, например, в образце № 2 об этом свидетельствует изменение интенсивности линий (111) и (220) примерно в 2.5–3 раза (уменьшение и уве-

Таблица 4. Химический состав поверхностей роликов после испытаний сплавов № 1 и № 2

Давление	Ролик (контактная пара)	Содержание элементов, масс. %									
		O	Al	Si	Cd	Sn	Cr	Fe	Cu	Pb	Bi
0.5 МПа	№ 1	2.9	44.6	1.4	0.1	0.9	0.9	47.4	1.1	0.4	0.3
	№ 2	8.3	29.3	1.3	–	0.9	1.1	57.3	1.1	0.4	0.3
1.0 МПа	№ 1	2.7	50.2	1.3	0.1	1.1	0.8	41.4	1.5	0.5	0.4
	№ 2	13.1	69.5	4.5	–	2.4	0.2	7.2	2.4	0.4	0.3

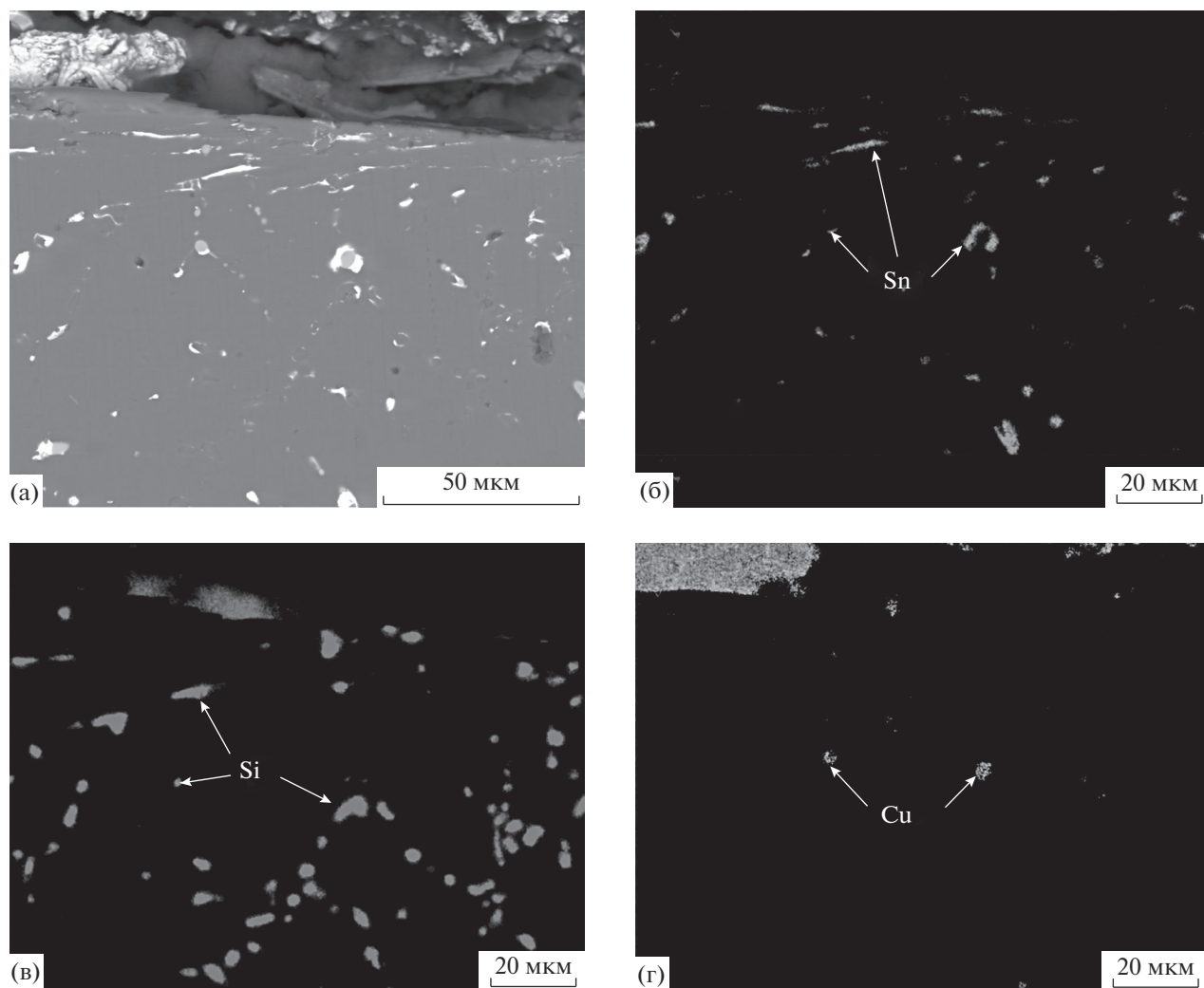


Рис. 5. Изображение поверхности косого среза колодки из сплава № 2 после трибологических испытаний при давлении 1 МПа: а – СЭМ-изображение (во вторичных электронах); карта распределения отдельных элементов: б – Sn, в – Si, г – Cu.

Таблица 5. Результаты количественного анализа поверхностей образцов до и после трибологических испытаний

№ образца	Название фазы (формула)	Пространственная группа	Содержание, %
№ 1 до испытаний	Al	<i>Fm-3m</i>	94 ± 2
	Si	<i>Fd-3m</i>	4.49 ± 1.9
	Sn	<i>I41/amd</i>	1.0 ± 0.1
	(Bi _{0.625} Pb _{0.375})	<i>P63/mmc</i>	0.57 ± 0.11
№ 1 после испытаний	Si	<i>Fd-3m</i>	32 ± 2
	Al	<i>Fm-3m</i>	43.7 ± 1.9
	Sn	<i>I41/amd</i>	11.1 ± 1.0
	Cu ₁₅ Si ₄	<i>I-43d</i>	5.3 ± 1.5
№ 2 до испытаний	Al	<i>Fm-3m</i>	53.9 ± 0.9
	Si	<i>Fd-3m</i>	15.5 ± 0.8
	Sn	<i>I41/amd</i>	29.7 ± 1.3
	Bi	<i>Im-3m</i>	0.9 ± 0.1
№ 2 после испытаний	Al	<i>Fm-3m</i>	41.1 ± 0.8
	Si	<i>Fd-3m</i>	22.8 ± 1.3
	Sn	<i>I41/amd</i>	36.1 ± 1.9

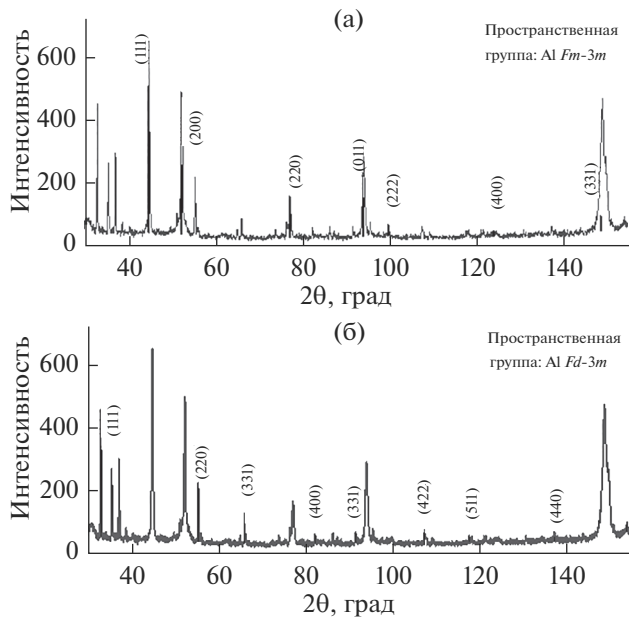


Рис. 6. Рентгенограмма образца № 2 после трибологических испытаний: а – Al, б – Si.

личение, соответственно). Для образца 1 также наблюдаются изменения, хотя они и имеют менее выраженный характер. Изменение интенсивности линий может свидетельствовать о появлении

Таблица 6. Значения периода решетки алюминиевых сплавов

Образец	Период решетки	
	до испытаний	после испытаний
№ 1	4.051106	4.050606
№ 2	4.051123	4.042944

Таблица 7. Значения микродеформации

Образец	Микродеформация, %	
	до испытаний	после испытаний
№ 1	0.185 ± 0.005	0.198 ± 0.012
№ 2	0.125 ± 0.007	0.190 ± 0.012

Таблица 8. Полусная плотность для различных плоскостей, исследуемых образцов до и после трибоиспытаний

P _{НКЛ}	Образец № 1		Образец № 2	
	до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний
111	0.6	0.7	2.4	1.0
200	1.2	1.0	1.0	1.6
220	1.0	1.6	0.4	1.1
311	1.1	0.8	0.9	0.8
331	1.9	0.3	0.8	2.1

в поверхностном слое преимущественного направления кристаллографической ориентации после трибоиспытаний. Полученные данные имеют лишь качественный характер. Для получения точных данных необходимо проведение измерений с использованием текстурной приставки.

ВЫВОДЫ

Было установлено, что после термообработки в обоих сплавах фазовые составляющие приобретают глобулярную форму. Так, после термообработки удлиненные фазовые составляющие сплава – кремниевые и легкоплавкие фазы приобрели более компактную округлую форму. Можно также предположить, что медь растворяется в алюминиевой матрице.

Установлена существенная неоднородность поверхностной теплопроводности литого образца, которая коррелирует с фазовым составом поверхности. Показано, что температурная обработка образца приводит к более однородной поверхностной теплопроводности. При этом фазы с меньшей теплопроводностью концентрируются на границах фаз с более высокой теплопроводностью. В целом методами СЗМ показано, что картина теплопроводности на микроуровне коррелирует с картиной электропроводности. Это позволяет для оценки тепловых свойств измерять электропроводность (что значительно проще).

Анализ СЭМ-изображений показал, что в процессе трения происходит деформация зерен, выделение мягкой фазы на поверхность и массоперенос. При исследовании поверхностей контактной пары после трибоиспытаний установлено, что твердые фазовые составляющие сплава выступают в качестве абразива. При этом наблюдается перенос железа со стальной поверхности контртела. На поверхности ролика происходит массоперенос материала колодки, приводящий к формированию пленки вторичных структур. С увеличением давления эта неравномерно сформированная пленка утолщается, что приводит к развитию макрорельефа и способствует появлению задира.

Изучение срезов методами СЭМ позволило сделать вывод об образовании приповерхностно-

го слоя (30–80 мкм). В этом слое наблюдается деформация зерен, что и приводит к наблюдаемому выделению легкоплавких элементов.

Рентгеновские исследования показали, что при трибоиспытаниях значения периода решетки уменьшаются, что может быть связано как с изменением состава твердого раствора алюминия, так и с деформацией кристаллической решетки. Также показано, что трибоиспытания приводят к увеличению деформации и появлению текстуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-871.2018.8 № АААА-А18-118080290023-08 (приготовление образцов и микроскопические исследования) и гранта РФФИ (проект № 18-38-00289 мол_а) (рентгеноструктурные исследования). Авторы благодарны Ю. Боброву (НТ-МДТ, г. Зеленоград) за проведение части СЗМ измерений, А.М. Мезрину (ИПМех РАН) за проведение трибологических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арзамасов Б.Н., Соловьёва Т.В., Герасимов С.А. и др. Справочник по конструкционным материалам: Справочник. М.: МГТУ, 2005. 640 с.
2. Ünlü B.S., Atik E. // *Materials and Design*. 2009. № 30. P. 1381. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.06.069>
3. Миронов А.Е., Гершман И.С., Овечкин А.В., Гершман Е.И. // *Трение и износ*. 2015. Т. 36. № 3. С. 334. <https://doi.org/10.3103/S1068366615030095>
4. Буше Н.А., Миронов А.Е., Маркова Т.Ф. // *Железные дороги мира*. 2003. № 11. С. 44.
5. Mironov A., Podrabinnik P., Kuznetsov E. // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 11. Part 1. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.131>
6. Белов Н.А., Михайлина А.О., Алабин А.Н., Столярова О.О. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2016. № 4. С. 11. <https://doi.org/10.1007/s11041-016-9988-5>
7. Белов Н.А., Столярова О.О., Яковлева А.О. // *Металлы*. 2016. № 2. С. 35. <https://doi.org/10.1134/S0036029516030034>
8. Сачек Б.Я., Мезрин А.М., Муравьёва Т.И. и др. // *Трение и износ*. 2015. Т. 36. № 2. С. 137. <https://doi.org/10.3103/S1068366615020142>
9. Сачек Б.Я., Мезрин А.М., Муравьёва Т.И., Столярова О.О. // *Трение и износ*. 2016. Т. 37. № 5. С. 606. <https://doi.org/10.3103/S1068366616050160>
10. Столярова О.О., Муравьёва Т.И., Загорский Д.Л., Белов Н.А. // *Физическая мезомеханика*. 2016. Т. 19. № 5. С. 105.
11. Яковлева А.О., Белов Н.А., Базлова Т.А., Шкалей И.В. // *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119. № 1. С. 36. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18010167>
12. Курбаткин И.И., Муравьёва Т.И. // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. 2012. № 1. С. 38.
13. Горячева И.Г., Курбаткин И.И., Буше Н.А. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 4. С. 51.
14. *Металловедение: в 2-х т. / Под общей редакцией Золоторевского В.С. Т. II: Термическая обработка. Сплавы*. М.: Издательский дом МИСиС, 2009. 528 с.
15. Щербакова О.О., Муравьёва Т.И., Загорский Д.Л. // *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. № 2. С. 123. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-2-123-128>

Study of Surface Change in Aluminum Alloys during Friction by Microscopy and X-Ray Analysis

O. O. Shcherbakova^{1, *}, T. I. Muravyeva^{1, **}, I. V. Shkalei¹, D. L. Zagorskiy^{1, 2}, I. Yu. Tsukanov¹

¹*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, 119526 Russia*

²*Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: shcherbakovao@mail.ru

**e-mail: muravyeva@list.ru

The effect of the introduction of additives of low-melting alloying elements in antifriction aluminum alloys on the surface change after tribological tests is estimated. Compositions are described and sample preparation is performed. For the study, a combination of electron microscopy methods (with elemental analysis), as well as probe microscopy (with the modes of current spreading and thermal conductivity analysis) was used. It is shown that after heat treatment in both alloys, the phase components acquire a globular shape. In the friction process, the deformation of the grains, the release of a soft phase to the surface and mass transfer occur. The hard phase components of the shoe material act as an abrasive, while on a roller the mass transfer leads to the formation of a film of secondary structures of variable thickness (under certain conditions it thickens, which can lead to tearing). Analysis of the sections allows to establish the presence of a surface layer (50–100 μm thick) with a modified structure. Using the SPM method, it has been established that the thermal conductivity map at the micro level correlates with the electrical conductivity map. An X-ray structural analysis of the surfaces was carried out before and after tribological tests, which showed that the lattice spacing decreases, its deformation increases and texture appears.

Keywords: aluminum antifriction alloys, tribological tests, mass transfer, film of secondary structures, electron microscopy, probe microscopy, X-ray diffraction analysis.

УДК 539.1.076

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМА С АТОМОМ С УЧЕТОМ ПРИНЦИПА ПАУЛИ

© 2020 г. В. П. Кошечев^{а, *}, Ю. Н. Штанов^{б, **}

^аМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), филиал “Стрела”, Московская область, Жуковский, 140180 Россия

^бФилиал Тюменского индустриального университета, Сургут, 628404 Россия

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

**e-mail: yuran1987@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Потенциальная энергия взаимодействия атома с атомом с учетом принципа Паули построена для атомных потенциалов, которые были выбраны в приближении Мольера. Показано, что потенциальная энергия взаимодействия между атомами неона и между атомами аргона лежит выше экспериментальных данных, а между атомами криптона и между атомами ксенона лежит ниже экспериментальных данных. Показано, что на больших расстояниях между атомами ксенона потенциальная энергия взаимодействия удовлетворительно согласуется с результатами расчета методом функционала плотности, а на малых расстояниях между атомами функция экранирования потенциальной энергии взаимодействия лежит ниже функции экранирования ZBL – потенциала (Ziegler, Biersack, Littmark).

Ключевые слова: потенциальная энергия взаимодействия, принцип Паули, приближение Мольера.

DOI: 10.31857/S1028096020080105

ВВЕДЕНИЕ

Исследование потенциальной энергии взаимодействия между атомами является актуальной задачей настоящего времени (например, [1–5] и цитируемая там литература). В работе [1] было получено хорошее согласие между экспериментом и теорией, основанной на эмпирическом потенциале Леннард-Джонса. Численные значения потенциальной энергии взаимодействия между атомами были восстановлены, в частности, с помощью второго вириального коэффициента, полученного из экспериментальных данных работ, которые цитируются в [1]. С другой стороны, в работе [4] было показано, что экспериментальные данные находятся с теорией только в удовлетворительном согласии. Эксперимент в работе [4] был выполнен с использования атомного силового микроскопа, а теоретический расчет с помощью метода функционала плотности.

В работе [3] был предложен новый подход к задаче вычисления потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с учетом принципа Паули. Дальнейшее развитие подхода [3] представлено в настоящей работе.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ АТОМОВ

Потенциальную энергию взаимодействия атома с заряженной частицей представим в виде разложения в интеграл Фурье:

$$U(r) = \int U(k) \exp(ikr) \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (1)$$

Фурье-компоненту потенциальной энергии взаимодействия атома с ядром запишем в виде:

$$U(k) = \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} [Z_2 - F_2(k)], \quad (2)$$

где $Z_1 e$ – заряд атомного ядра, $F_2(k)$ – атомный форм-фактор, $F_2(0) = Z_2$.

В [3] было показано, что Фурье-компоненту потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с учетом принципа Паули можно представить в виде:

$$U(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)][1 - n(k)]^2. \quad (3)$$

С помощью функции $n(k) = \mu^2 / (\mu^2 + k^2)$ будем моделировать функцию распределения Ферми–Дирака, так как $n(0) = 1$, $n(\mu) = 1/2$ и $n(k \rightarrow \infty) = 0$. Параметр μ моделирует импульс Ферми.

Атомный форм-фактор в приближении Мольер запишем в виде:

$$F(k) = Z \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i (\beta_i/a)^2}{k^2 + (\beta_i/a)^2}, \quad (4)$$

где α_i, β_i – коэффициенты приближения Мольер [6]; a – длина экранирования, которая в настоящей работе является варьируемым параметром.

С помощью формул (1)–(4) получим:

$$U(x) = \frac{Z^2 e^2}{152000ax} \times \left[\frac{81 \exp(-0.3x) (-132228 + 5193200\zeta^2 + 25137x - 279300\zeta^2 x)}{(-9 + 100\zeta^2)^3} + \frac{180576 \exp\left(-\frac{6x}{5}\right) (-27828 + 35825\zeta^2 + 7128x - 4950\zeta^2 x)}{(-36 + 25\zeta^2)^3} + \frac{4320 \exp(-6x) (-319716 + 9723\zeta^2 + 49248x - 1368\zeta^2 x)}{(-36 + \zeta^2)^3} - \frac{190\zeta^4 \exp(-\zeta x) (996948 - 1655325\zeta^2 + 50000\zeta^4)}{(-9 + 100\zeta^2)^3 (-36 + 25\zeta^2)^3 (-36 + \zeta^2)^3} \times (-11628401472(-6 + \zeta x) + 125 \times 10^6 \zeta^{10} (-2 + \zeta x) - 562500\zeta^8 (-35326 + 15697\zeta x) + 104976\zeta^2 (-4460854 + 1494727\zeta x) + 50625\zeta^6 (-7203546 + 3253421\zeta x) - 72900\zeta^4 (-16350274 + 4425191\zeta x)) \right], \quad (5)$$

где $\zeta = \mu a$; $x = r/a$.

Видно, что параметры μ и a связаны между собой соотношением $\zeta = \mu a$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена потенциальная энергия (5) при различных значениях параметра ζ : сплошная линия соответствует $\zeta = 0.359$, пунктирная линия – $\zeta = 0.294$, штрихпунктирная линия – $\zeta = 0.412$. Как следует из рис. 1в, локальный минимум достигается в точке $\zeta_{\min 2} = a\mu = 0.359$ и $x_{\min 2} = r_{\text{exp}}/a = 31.949 \approx 32$.

На рис. 2 приведено сравнение потенциальной энергии взаимодействия (5) при $\zeta_{\min 2} = 0.359$ с результатами ряда экспериментов, которые представлены в [1]. На рис. 2 представлены эксперимент и результаты расчета потенциальной энергии взаимодействия между атомами неона–неона, аргона–аргона, криптона–криптона и ксенона–ксенона. Длина экранирования $a \approx r_{\text{exp}}/32$ опре-

делена из расстояния r_{exp} , на котором потенциальная энергия между атомами достигает своего минимального значения. Из данных, которые приведены в табл. 1, видно, что длина экранирования a демонстрирует умеренный рост, в то время как радиус экранирования Томаса–Ферми–

Линдхарда ($a_{\text{T-F-L}} = a_{\text{T-F}}/\sqrt{2}$) падает, как $Z^{-\frac{1}{3}}$, а радиус атома R_{atom} [7] растет с ростом атомного номера Z . Для системы неон–неон и аргон–аргон расчетные кривые идут выше экспериментальных, а длина экранирования a меньше радиуса экранирования Томаса–Ферми–Линдхарда. В то время как для системы криптон–криптон и ксенон–ксенон расчетные кривые идут ниже экспериментальных, а длина экранирования a больше радиуса экранирования Томаса–Ферми–Линдхарда $a_{\text{T-F-L}} = a_{\text{T-F}}/\sqrt{2}$. Наибольшая разница между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для системы ксенон–ксенон (рис. 2б). На рис. 3 представлены результаты

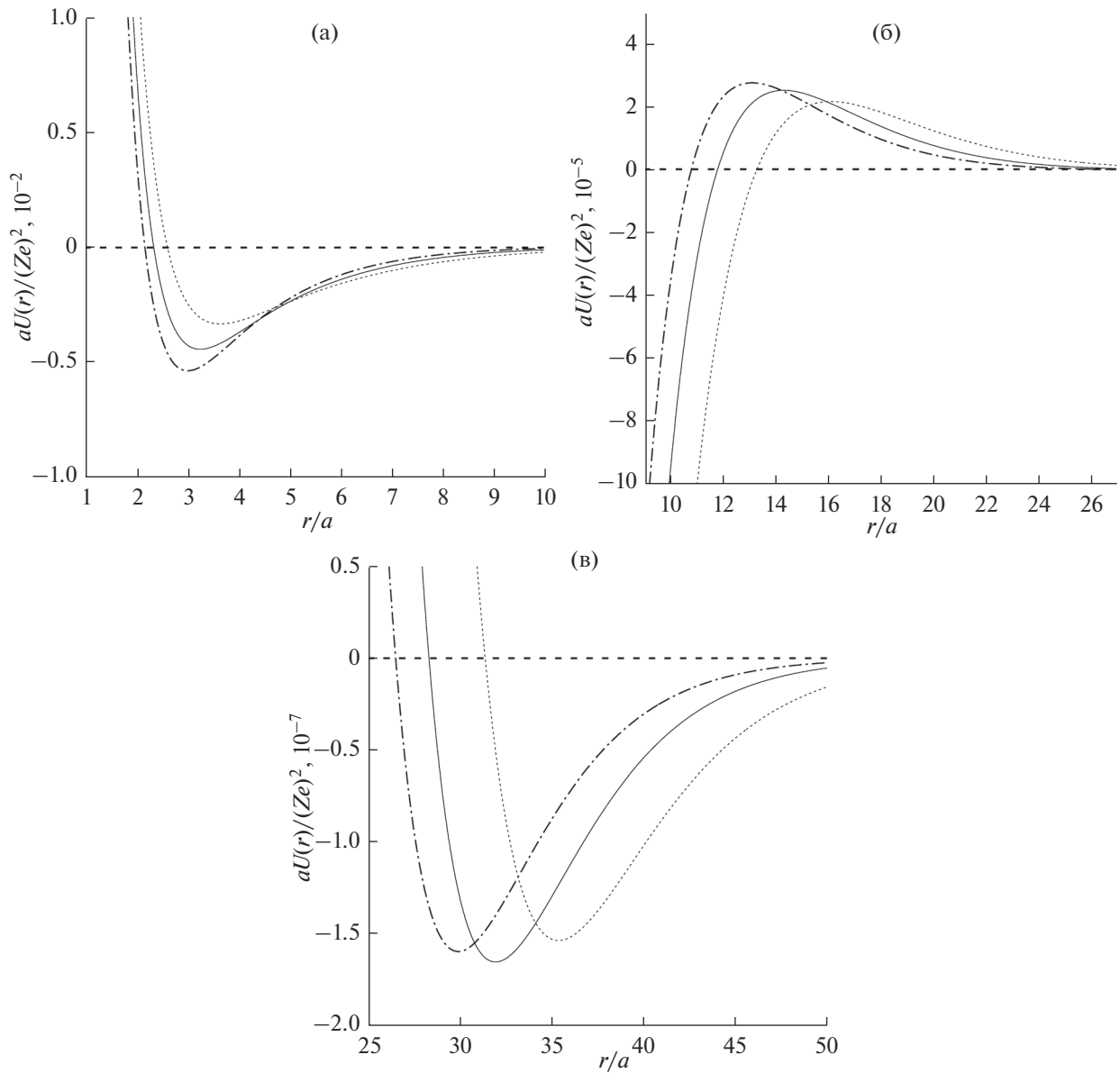


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия (5) при различных значениях ζ , представленная в различных масштабах: а – $r/a \in [1, 10]$, б – $r/a \in [9, 27]$, в – $r/a \in [25, 50]$.

эксперимента [4], которые были получены с помощью атомного силового микроскопа. Видно, что согласие эксперимента с расчетом по формуле (5) является удовлетворительным. На рис. 3 представлены также результаты расчетов, которые были выполнены в работе [4] с помощью метода функционала плотности [5, 8]. Видно, что с помощью метода функционала плотности нельзя описать потенциальный барьер, который хорошо видно на рис. 1б. Высота потенциального барьера примерно в сто раз больше, чем глубина потенциальной ямы на рис. 1в. Из данной модели следует, что два одинаковых атома не могут преодолеть

потенциальный барьер без внешнего воздействия и оказаться в потенциальной яме, которая представлена на рис. 1а. Глубина этой потенциальной ямы примерно в сто раз больше, чем величина потенциального барьера. При дальнейшем сближении атомов имеет место экранированное кулоновское отталкивание ядер атомов, которое происходит на расстояниях, характерных для потенциала [9]. Как следует из рис. 4, значения функции экранирования ZBL-потенциала [9] лежат выше значений функции экранирования потенциальной энергии взаимодействия (5) атомов ксенона между собой, так как параметры функ-

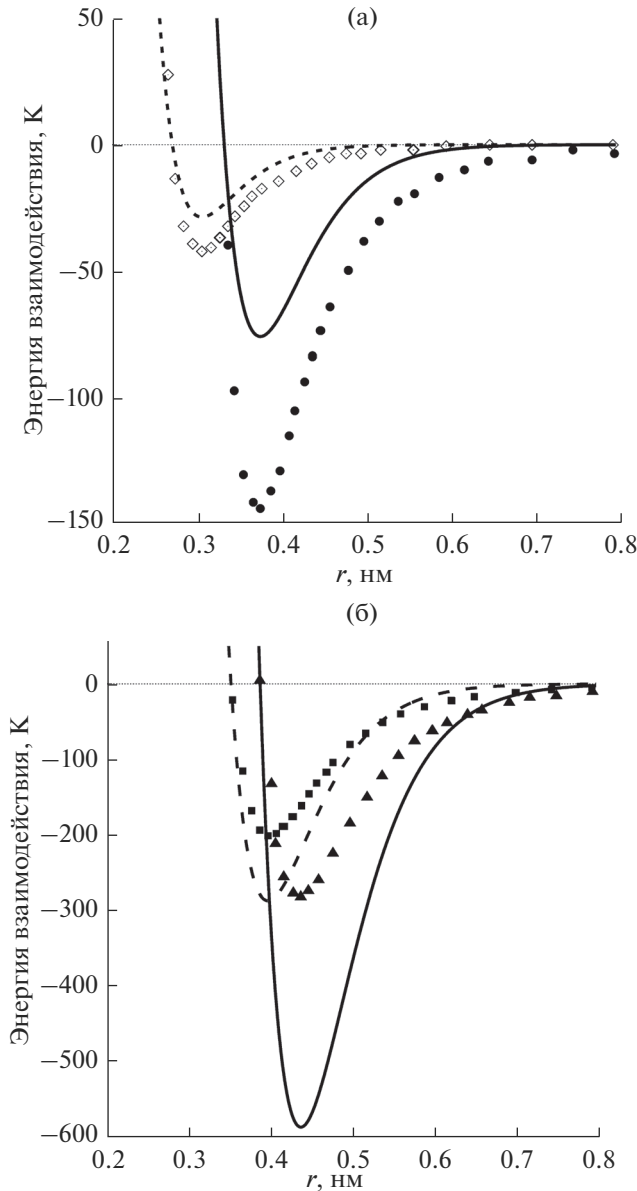


Рис. 2. Результаты расчета (пунктирная линия) для потенциальной энергии взаимодействия между атомами: а – неона и эксперимент \diamond [1]; б – криптона и эксперимент \blacksquare [1]; результаты расчета (сплошная линия) для потенциальной энергии взаимодействия между атомами: аргона и эксперимент \bullet [1]; ксенона и эксперимент \blacktriangle [1].

Таблица 1. Параметры димеров благородных газов

Газ	Ne	Ar	Kr	Xe
Z	10	18	36	54
$r_{\text{exp}}, \text{\AA}$	3.089	3.783	3.992	4.392
$a, \text{\AA}$	0.097	0.118	0.125	0.137
$a_{\text{T-F-L}}, \text{\AA}$	0.154	0.126	0.100	0.088
$R_{\text{atom}}, \text{\AA}$	0.58	1.06	1.16	1.40

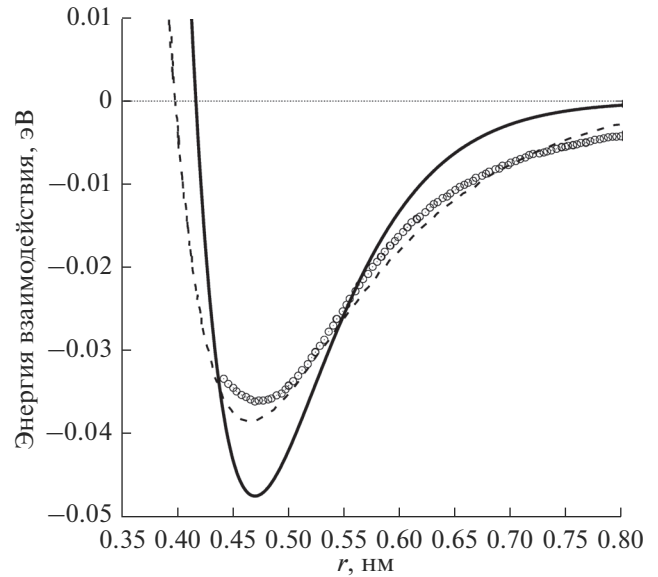


Рис. 3. Сравнение результатов расчета потенциальной энергии взаимодействия между атомами ксенона (сплошная линия) (5) при $a = 0.147 \text{ \AA}$ с результатом эксперимента [4] (кружки) и расчетом [4] (пунктирная линия).

ции экранирования ZBL-потенциала [9, 10] восстановлены из сечений рассеяния ионов на атомах, а формула (5) описывает взаимодействие атома с атомом. Из данной модели следует, что потенциальная энергия взаимодействия двух атомов должна иметь два локальных минимума, разделенных потенциальным барьером. С другой стороны, наличие ближнего потенциального минимума, который глубже чем дальний минимум, делает энергетически выгодным образование “молекулы”, состоящей из двух атомов. Видно, что при переходе от одного локального минимума к другому удельный объем, на который приходится два атома, уменьшается в $\frac{r_{\text{min}2}^3}{r_{\text{min}1}^3} = \frac{x_{\text{min}2}^3}{x_{\text{min}1}^3} = \frac{32^3}{3.3^3} \approx 935$ раз, что не исключает возможность образование нового, сверхплотного состояния вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модель взаимодействия двух атомов с учетом принципа Паули предсказывает наличие двух локальных минимумов, разделенных потенциальным барьером. Модель удовлетворительно описывает потенциальные энергии димеров нейтральных газов для дальнего локального минимума, если потенциалы изолированных атомов вы-

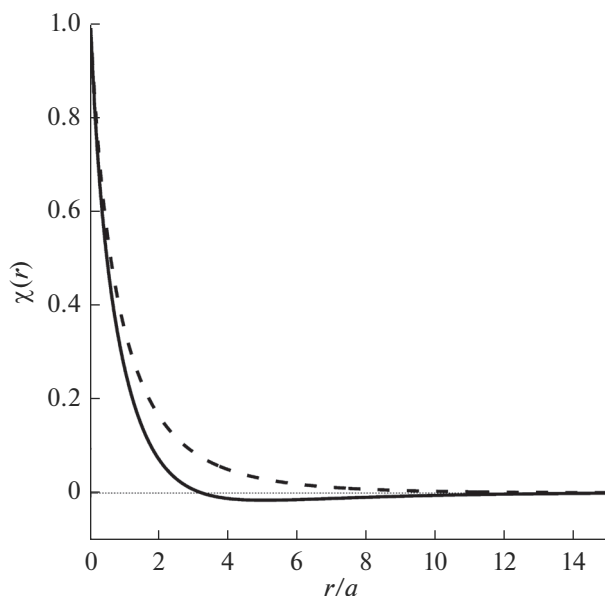


Рис. 4. Сравнение результатов расчета функций экранирования $\chi(r)$ потенциальной энергии взаимодействия между атомами ксенона (сплошная линия) (5) при $a = 0.137 \text{ \AA}$ и функции экранирования ZBL-потенциала [10, 11] (пунктирная линия) при $a = 0.078 \text{ \AA}$.

барьеры в приближении Мольера. Ближний потенциальный минимум, который глубже чем дальний минимум, делает энергетически выгодным образование “новой молекулы”, состоящей из двух близко расположенных атомов, но для

этого необходимо преодолеть потенциальный барьер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Richard J. Sadus J. // Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 024503. <https://doi.org/10.1063/1.5080308>
2. Кошчев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 1. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080079>
3. Кошчев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133>
4. Kawai S., Foster A.S., Björkman T. et al. // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 11559. <https://doi.org/10.1038/ncomms11559>
5. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J. et al. // Science. 2017. V. 355. № 6320. P. 49. <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>
6. Molière G. // Zeitschrift Naturforsch. T 1. A. 1947. V. 2. P. 133.
7. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E. et al. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 28
8. Саппы А.М., Саппы М.Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1237.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids, V. 1. N.Y.: Pergamon Press, 1985. 365 p.
10. Smith R. Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 320 p.

Potential Energy of Interaction of an Atom with an Atom with Taking into Account Principle Pauli

V. P. Koshcheev^{1, *}, Yu. N. Shtanov²

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia

²Tumen Industrial University, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

The potential energy of the interaction of an atom with an atom, taking into account the Pauli principle, is constructed for the atomic potentials that were chosen in the Molière approximation. It is shown that the potential energy of interaction between neon atoms and between argon atoms lies above the experimental data, and between krypton atoms and between xenon atoms lies below the experimental data. It is shown that at large distances between xenon atoms the potential interaction energy satisfactorily agrees with the results of the density functional calculation, and at small distances between atoms the shielding function of the potential interaction energy lies below the shielding function of the ZBL potential (Ziegler, Biersack, Littmark).

Keywords: potential interaction energy, the Pauli principle, Molière approximation.

УДК 620.178.156.5

ПОРТАТИВНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ

© 2020 г. Е. В. Гладких^{a, b, *}, И. И. Маслеников^b, В. Н. Решетов^c, А. С. Усеинов^b

^aМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

^bТехнологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва, 108840 Россия

^cНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*e-mail: ekat.gladkih@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Описан прибор, способный осуществлять измерение твердости материалов методом инструментального индентирования в условиях промышленного производства, а также контроль трубопроводов, мостов, железнодорожного полотна, судовых механизмов и других изделий, эксплуатируемых на открытом воздухе. Ключевыми составными частями прибора являются: элемент, прикладываемый на нагрузку (электромагнитный актюатор), измеритель перемещения (дифференциальный емкостной датчик, установленный на рабочем штоке) и индентор (алмазный наконечник типа пирамиды Берковича с диаметром основания 800 мкм и радиусом острия 100 нм). Максимальное усилие, которое может быть приложено к образцу, составляет 10 Н, а максимальное перемещение индентора при индентировании достигает 150 мкм. Для удобства измерения массивных и тонких образцов конструкция портативного твердомера предусматривает две различные насадки. Основной отличительной особенностью прибора является измерение твердости и модуля Юнга материала в едином рабочем цикле. Проведены испытания прибора на различных материалах: сталях марок 40Х13 и 08Х18Н10Т (в том числе на образцах, прошедших процедуру старения), алюминии, плавленом кварце, поликарбонате, ламинированных древесных панелях. Определены требования к уровню шероховатости тестируемых поверхностей и диапазону нагрузок при осуществлении инструментального индентирования портативным прибором. Значения твердости и модуля упругости хорошо совпадают с данными, полученными с помощью лабораторных твердомеров.

Ключевые слова: алмазный индентор, электромагнитный актюатор, емкостной датчик, полевые условия, модуль упругости, конструкционная сталь, наноиндентирование.

DOI: 10.31857/S1028096020060060

ВВЕДЕНИЕ

Производственная деятельность ставит перед материаловедцами сложные задачи, требуя создания конструкционных материалов с уникальными свойствами [1]. Разработка технологий, направленных на улучшение функциональных характеристик механизмов и конструкций, тесно связана с механическими свойствами используемых материалов. Например, если необходимо уменьшить массу какого-либо конструктивного элемента, сохраняя жесткость изделия, необходим материал с высокой прочностью и большим модулем Юнга. Для большинства конструкционных материалов на основе различных сплавов существует однозначная взаимосвязь между твердостью и прочностью материала [2, 3]. Благодаря этой взаимосвязи очень часто разрушающие испытания на прочность можно заменить неразрушающими испытаниями на твердость.

Развитие материаловедения привело к появлению твердых, прочных и легких материалов. Однако свойства таких материалов часто сильно зависят от технологии их обработки и могут заметно варьироваться от партии к партии [4, 5]. Чтобы отличить хороший материал от плохого, приходится исследовать его механические свойства. Самый простой и надежный способ – измерение свойств с помощью специального оборудования в лабораторных условиях [6]. Однако это не всегда удобно в условиях промышленного производства и просто неосуществимо при работе с оборудованием и механизмами, находящимися в непрерывной эксплуатации. Яркими примерами такого рода изделий являются элементы конструкций АЭС, ТЭС, ГЭС, корабли, самолеты, трубопроводы и мосты.

Механические свойства металлов и сплавов, а также других твердых материалов можно исследовать

довать различными методами, например, методом микроиндентирования [7, 8]. Он основан на вдавлении наконечника известной формы в материал и дальнейшем определении размеров остаточного отпечатка. Такой процесс требует применения специальных устройств, поскольку невозможно вручную приложить нагрузку к наконечнику с требуемой точностью [9].

Первые твердомеры имели только наконечник с актюатором [10]. Значения твердости рассчитывали путем деления приложенной нагрузки на площадь отпечатка, определяемой по оптическому изображению. Современные модели твердомеров оснащены не только микроскопами, но и атомно-силовыми микроскопами для измерения геометрии гораздо меньших отпечатков [11]. Метод, разработанный Оливером и Фарром, исключил необходимость получения изображения отпечатка. Вместо этого было предложено анализировать кривую нагрузки–разгрузки [12].

Перед современными разработчиками испытательного оборудования, предназначенного для работы на производствах, стоят задачи ускорения и упрощения процедуры измерения, а также повышения надежности и точности измерений. Одним из таких перспективных методов является применение прозрачного индентора [13, 14]. С его помощью становится возможным наблюдать образование различных фаз материала под индентором непосредственно в ходе проведения испытаний [15]. Глобальная цель разработчиков – создание инструмента, способного в автоматическом режиме измерять широкий круг материалов с различными значениями твердости и модуля Юнга. Перефразируя известный принцип ракетчиков “выстрелил и забыл”, можно сказать, что нужен прибор, работающий по принципу “поставил и получил”.

Помимо приборов, предназначенных для измерения свойств материалов в условиях лабораторий, активно развивается оборудование для испытаний в реальных, полевых условиях. В [16] дана классификация различных типов портативных твердомеров. Широко распространены динамические твердомеры, работающие по принципу отскока, а также ультразвуковые или импедансные твердомеры, которые измеряют контактное акустическое сопротивление материала [17]. Полученные с помощью этих устройства данные зависят от массы и жесткости измерительных частей, их пространственного расположения и других факторов, как отмечено в [18]. Измерения с помощью устройств этих типов косвенные: используется соотношение различных механических и физических свойств с твердостью, полученной прямыми методами. Ключевым фактором, влияющим на интерпретацию данных импедансного твердомера, является значение модуля Юнга тестируемого материала. Предполагается, что известен модуль Юнга материала с высокой точно-

стью, его значение берут при обработке первичных данных. Таким образом, приборы не могут быть использованы для измерения твердости материалов с неизвестным модулем Юнга. Данный недостаток отсутствует у приборов, позволяющих измерять твердость и модуль упругости методом инструментального индентирования [19].

Ограничением для применения ультразвуковых твердомеров является невозможность определения твердости неметаллов из-за анизотропии скорости звука в таких материалах [20]. Описываемое в настоящей работе оборудование, основанное на принципах инструментально контролируемого вдавливания, применимо для гораздо более широкого класса материалов.

МЕТОДИКА

Схема устройства

В настоящей работе рассмотрена конструкция портативного твердомера, получившего название iPoRTH, работающего на принципах инструментального индентирования. Его схема приведена на рис. 1. Основные компоненты устройства включают механизм, прикладывающий нагрузку, датчик перемещения и индентор. Элементом приложения силы является электромагнитный актюатор. Датчик перемещения представляет собой емкостной датчик, установленный на рабочем штоке. Прикладываемое к образцу усилие достигает 10 Н, рабочее перемещение индентора составляет 150 мкм. Держатель индентора изготовлен из латуни, рабочий шток – из углепластика, индентор – алмазный наконечник типа пирамиды Берковича с диаметром основания 800 мкм и радиусом острия 100 нм.

Конструкция портативного твердомера подходит для измерения как массивных, так и тонких образцов благодаря двум различным насадкам (рис. 2). У насадок есть три стальные закаленные шарообразные опоры, к которым прижимается тестируемая поверхность изделия. Измерение небольших и плоских образцов (например, ножей или концевых мер) осуществляется в режиме, когда прижимная пластина рабочей насадки приводит их в плотный контакт с шаровидными опорами.

Процедура измерений

Портативный твердомер iPoRTH предназначен для измерения образцов как в лаборатории, так и в полевых условиях. Чтобы полученные данные правильно отражали механические свойства, необходимо соблюдение ряда условий, характерных для всех методов измерения твердости. Если уровень шероховатости поверхности превосходит 10% ожидаемой глубины индентирования, то поверхность исследуемого образца следует довести до требуемого уровня гладкости с помощью шли-

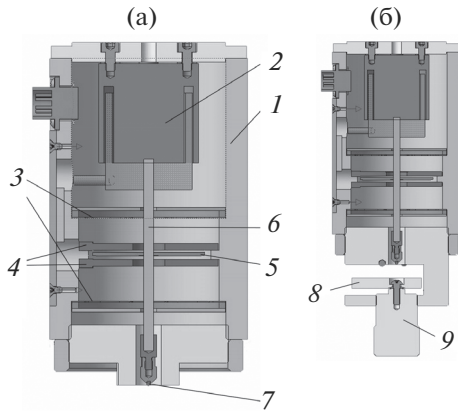


Рис. 1. Схема портативного твердомера с насадками для измерения массивных (а) и тонких (б) образцов: 1 – корпус; 2 – актюатор; 3 – мембраны; 4 – неподвижные емкостные пластины; 5 – подвижная емкостная пластина; 6 – шток; 7 – индентор; 8 – пластина; 9 – винт-ручка.

фовальной машины или шкурки соответствующей зернистости. В противном случае будет высокая дисперсия полученных значений твердости из-за высокой шероховатости поверхности. Более того, в методе инструментального индентирования, реализованном в данном приборе (как и во всех остальных методах измерения твердости на основе вдавливания острого наконечника) шероховатость поверхности приводит не просто к разбросу измеренных значений твердости, но и смещает оценку, не позволяя получить истинное значение твердости исследуемого материала простым усреднением [21, 22].

Перед началом процедуры испытания оператор должен откалибровать вертикальное местоположение опорных шариков по отношению к острию индентора (опорная головка перемещается вдоль штока путем ее вращения и закрепляется в рабочем положении с помощью контргайки). Наконечник должен быть не ближе, чем на расстоянии 20 мкм от исследуемой поверхности и не дальше, чем на расстоянии 80 мкм от ее. Данную дистанцию определяют “на глаз” и при необходимости контролируют путем вставления щупа в виде полоски обычной писчей бумаги в зазор между индентором и поверхностью. В случае плоских поверхностей эту процедуру осуществляют одновременно при смене рабочей головки и в дальнейшем при реальных измерениях не проводят. При работе с неровными выпуклыми и вогнутыми поверхностями эту процедуру осуществляют в месте измерения.

Необходимо держать прибор прижатым к образцу в течение всего цикла измерения. Усилие прижима должно быть не менее 30 и не более 60 Н. Время процедуры зависит от максимальной нагрузки и в среднем занимает около 1 мин. Угол

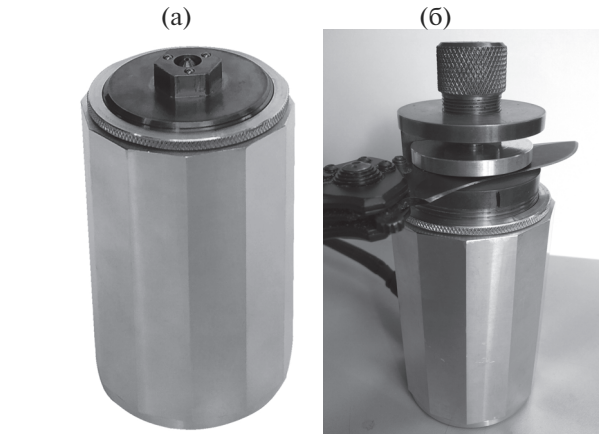


Рис. 2. Внешний вид снизу портативного твердомера с фиксированной нижней частью, предназначенной для измерения образцов: а – массивных; б – малогабаритных.

между перпендикуляром к поверхности образца и линией приложения силы должен быть менее 10° . После завершения вдавливания оператор может переместить прибор на расстояние приблизительно 1 мм от последнего места вдавливания для проведения другого теста.

Базовые принципы метода инструментального индентирования согласно ГОСТ Р 8.748-2011 [23]

Основными измеряемыми параметрами на кривой нагрузка–разгрузка являются твердость H и наклон кривой разгрузки S :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c}, \quad (1)$$

$$S = 2\sqrt{\frac{A_c}{\pi}} E. \quad (2)$$

Оба эти параметра рассчитывают исходя из данных предварительной калибровки формы алмазного индентора, когда снимают зависимость контактной площади от глубины погружения индентора в тестируемый материал $A_c(h)$. Это стандартная процедура, и она основана на серии испытаний образца с известными свойствами различной нагрузкой. Кривая нагрузки–разгрузки, полученная на образце плавленого кварца с максимальной нагрузкой 1 Н, показана на рис. 3. Площадь контактирующего с материалом участка индентора для идеальной пирамиды Берковича зависит квадратично от глубины проникновения индентора:

$$A_c = 24.5h_c^2, \quad (3)$$

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{P_{\max}}{S}, \quad (4)$$

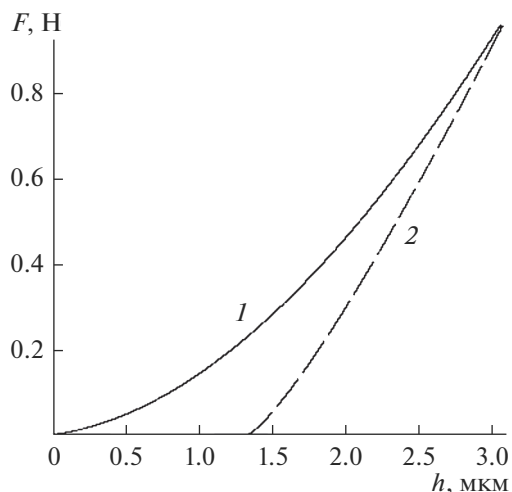


Рис. 3. Кривая нагрузки (1) и разгрузки (2), полученная для плавленого кварца.

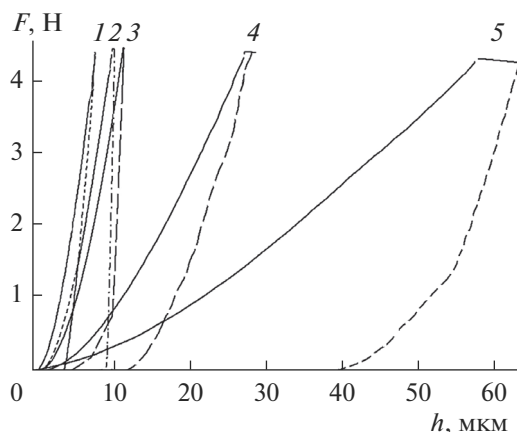


Рис. 4. Кривые нагрузки (сплошные линии) и разгрузки (штриховые линии), полученные для плавленого кварца (1), стали 40X13 (2), алюминия (3), поликарбоната (4), ДСП с покрытием (5).

где h_c и h_{max} – контактная и максимальная глубины индентирования, вычисляемые в соответствии с [19]. Все вычисления выполняются автоматически после измерения с использованием встроенной электроники.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы образцы различных типов: плавленый кварц, поликарбонат и сплавы (сталь и алюминий). На рис. 4 представлены полученные в экспериментах кривые нагрузки–разгрузки. В табл. 1 приведены значения твердости, полученные с помощью разработанного портативного твердомера и лабораторного прибора (NanoScan-4D, созданного ФГБНУ ТИСНУМ).

Значения модуля упругости конструкционных материалов обычно известны. Однако в случае использования разработанного прибора эта информация не является необходимой для расчета твердости. Модуль Юнга измеряют методом инструментального индентирования с существенно меньшей точностью, чем твердость, и часто эта информация носит служебный характер, особенно в случае металлов и их сплавов, у которых отношение H/E много меньше единицы. Полученные данные о модуле Юнга хорошо согласуются с табличными характеристиками соответствующих материалов.

Как следует из полученных данных, прибор iPoRTN успешно демонстрирует возможность измерения твердости изделий без априорной информации о модуле Юнга материала. В представленных

Таблица 1. Твердость образцов, измеренная переносными и обычными твердомерами

Материал	Твердость, измеренная портативным прибором H , ГПа	Твердость, измеренная лабораторным прибором H , ГПа
Стекло	8.5 ± 0.8	9.1 ± 0.2
Сталь 40X13	1.5 ± 0.3	1.6 ± 0.4
Сталь 08X18Н10Т, вблизи сварного шва	2.6 ± 0.1	2.5 ± 0.3
Сталь 08X18Н10Т, основной металл	3.4 ± 0.4	3.2 ± 0.1
Сталь 08X18Н10Т, после старения при 525°C , длительность 2650 ч	2.4 ± 0.6	2.5 ± 0.3
Сталь 08X18Н10Т, после старения при 450°C , длительность 12345 ч	2.3 ± 0.1	2.4 ± 0.2
Нож из стали 8Cr13	4.7 ± 0.6	4.2 ± 0.3
Алюминий	2.5 ± 0.6	2.3 ± 0.3
Поликарбонат	0.21 ± 0.01	0.21 ± 0.02
ДСП с покрытием	0.5 ± 0.2	0.4 ± 0.1

результатах модуль Юнга различных образцов отличался почти на два порядка, как и измеренные значения твердости. Метод инструментального индентирования, описанный в [19, 23], применим также и в случае циклического укола с частичной разгрузкой индентора после каждого нагружения: описанные в указанных стандартах зависимости могут быть применены для каждого цикла, что, соответственно, позволяет получить зависимость измеряемых значений твердости и модуля упругости от глубины. Таким образом, появляется возможность контроля эффектов, связанных с поверхностным упрочнением и умягчением материалов ходе их технологической обработки. Доступный уровень нагружения 10 Н позволяет осуществлять контроль подобных эффектов для глубин от 1.5 до 15 мкм в большинстве конструкционных сталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в работе портативный твердомер iPoRTH, работающий по принципу статического вдавливания индентора в полном соответствии с методом инструментального индентирования (ГОСТ Р 8.748-2011), позволяет получать значения твердости прямым методом без использования оптических средств наблюдения. Проведенные исследования продемонстрировали возможность использования данного прибора для диагностики механических свойств различных конструкционных материалов, используемых в промышленности. Измеренные значения твердости совпадают со значениями, полученными на лабораторном твердомере с учетом свойственной данному оборудованию погрешности. Величины твердости и модуля упругости были вычислены непосредственно из зависимостей нагрузка—углубление: измерение твердости методом инструментального индентирования в отличие от ультразвуковых методов не требует априорной информации о модуле упругости. Соответствующие значения модуля упругости исследованных материалов близки к характеристикам, указанным в общедоступных источниках.

Следующим этапом разработки портативного твердомера является встраивание модуля Bluetooth для отправки данных на портативный компьютер или телефон для сохранения всей необходимой информации и сырых данных, включая координаты места, где проводилось измерение. Это полезно для диагностики трубопроводов, железнодорожного полотна и сложных конструкций. Полученные результаты подтверждают возможность объективного контроля такой важной механической характеристики, как твердость материала, в промышленном производстве и в полевых условиях с помощью портативного прибора массой не более 1 кг.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0274 (ЭБ № 075-15-2019-024, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0274).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zinkle S.J., Was G.S. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. № 3. P. 735.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>
2. Zhang P., Li S.X., Zhang Z.F. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 529. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.061>
3. Brooks I., Lin P., Palumbo G. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 491. № 1–2. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.015>
4. Макаренко К.В., Зенцова Е.А. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2018. № 7. С. 3.
<https://doi.org/10.1007/s11041-018-0293-3>
5. Susanti O., Mochtar M.A., Harjanto S. // *Mater. Res. Express.* 2017. V. 4. № 3.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6314>
6. Pantano M.F., Espinosa H.D., Pagnotta L. // *J. Mech. Sci. Technol.* 2012. V. 26. № 2. P. 545.
<https://doi.org/10.1007/s12206-011-1214-1>
7. Broitman E. // *Tribol. Lett.* 2017. V. 65. № 1.
<https://doi.org/10.1007/s11249-016-0805-5>
8. Koepfel B.J., Subhash G. // *Wear.* 1999. V. 224. № 1. P. 56.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00328-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00328-7)
9. Oberg H., Larsson P.L., Magnus O. // *J. Test. Eval.* 2001. V. 29. № 1. P. 50.
10. Усеинов А., Кравчук К., Русаков А. и др. // *Наноиндустрия.* 2016. № 7. С. 72.
11. Petzold M., Landgraf J., Fütting M., Olaf J.M. // *Thin Solid Films.* 1995. V. 264. № 2. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)05855-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)05855-9)
12. Oliver W.C., Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 6. P. 1564.
13. Feng C., Kang B.S. // *Exp. Mech.* 2006. V. 46. № 1. P. 91.
<https://doi.org/10.1007/s11340-006-5862-5>
14. Масленников И.И., Решетов В.Н., Усеинов А.С., Доронин М.А. // *Приборы и техника эксперимента.* 2018. № 5. С. 96.
<https://doi.org/10.1134/S002044121804022X>
15. Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Useinov A.S. // *Mater. Transac.* 2019. V. 60. № 8. P. 1433.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.md201902>
16. Matyunin V.M., Karimbekov M.A., Marchenkov A.Y., Demidov A.N. // *Russ. Metallurgy (Metally).* 2016. V. 2016. № 13. P. 1325.
<https://doi.org/10.1134/S0036029516130115>
17. Fu J., Li F. // *Rev. Sci. Instrum.* 2015. V. 86. № 10. P. 103902.
<https://doi.org/10.1063/1.4932186>

18. Худяков С.А., Струтынский А.В. // Вестн. Морского гос. ун-та. Сер. Судостроение и судоремонт. 2007. Вып. 17. С. 84.
19. BS EN ISO 14577: 2015. Metallic Materials. Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters.
20. Yang J., Shahid M., Wan C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 2. P. 689.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.034>
21. Маслеников И.И., Усеинов А.С., Кравчук К.С., Косцова А.А., Решетов В.Н. // Физика твердого тела. 2018. V. 60. № 11. P. 2259.
<https://doi.org/10.1134/S1063783418110203>
22. Kim J.-Y. et al. // J. Mater. Res. 2006. V. 21. № 12. P. 2975.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0370>
23. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний.

Portable Hardness Tester for Performing Instrumental Indentation

E. V. Gladkikh^{1,2,*}, I. I. Maslenikov², V. N. Reshetov³, A. S. Useinov²

¹ *Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia*

² *Technological Institute of Superhard and New Carbon Materials, Troitsk, Moscow, 108840 Russia*

³ *National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia*

*e-mail: ekat.gladkikh@yandex.ru

An instrument capable of measuring the hardness of materials by instrumental indentation under industrial production conditions, including pipelines and parts of working mechanisms (bridges, railroad tracks, ship mechanisms and other products) operated outdoors, is described. The key components of the device are: an element applying a load (electromagnetic actuator), a displacement sensor (a capacitive sensor mounted on the working rod) and an indenter (a diamond tip of Berkovich type with a diameter of 500 μm and a tip radius of 100 nm). The maximum force that can be applied to the sample is 10 N, and the maximum movement of the indenter reaches 150 μm . For the convenience of measuring both massive and thin samples, the design of the portable hardness tester provides for two different nozzles. The main distinguishing feature of the device is the measurement of the hardness and Young's modulus of the material in a single working cycle. The device has been tested on various materials: steels of grades 40Kh13 and 08Kh18N10T (including samples that underwent aging), aluminum, fused silica, polycarbonate, and laminated chipboard. The requirements to the level of roughness of the tested surfaces and the range of loads when carrying out instrumental indentation with a portable device are determined. The values of hardness and elastic modulus are in a good agreement with the data obtained with use of laboratory hardness testers.

Keywords: diamond indenter, electromagnetic actuator, capacitive sensor, field conditions, elastic modulus, structural steel, nanoindentation.

УДК 539.1.043

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРЕМНИЕВЫХ РЕНТГЕНОШАБЛОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2020 г. А. Н. Генцелев^{а, *}, Ф. Н. Дульцев^{б, с}, Б. Г. Гольденберг^а, К. Э. Купер^а

^аИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^сИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ang1209@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2019 г.

После доработки 29.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

Описан простой способ изготовления кремниевых рентгеновских шаблонов (рентгеношаблонов) для глубокой рентгеновской литографии, проводимой с использованием экспонирующего излучения спектрального диапазона (0.5–7 Å). Данный способ базируется на операциях планарной кремниевой технологии, широко распространенной в производстве полупроводниковых приборов. Существенным отличием этого способа от ранее известных аналогов является то, что в нем при формировании несущей мембраны шаблона не применяется создание легированием стоп-слоя. В качестве исходной заготовки используется стандартная кремниевая пластина ориентации (100) и кремниевая несущая мембрана шаблона формируется на финишном этапе его изготовления посредством плазмохимического травления пластины с тыльной стороны на заданную глубину. Такой подход позволяет существенно упростить технологию изготовления несущей мембраны. Изготовленные таким способом кремниевые рентгеношаблоны характеризуются относительной простотой изготовления, радиационной и химической стойкостью, геометрической стабильностью, сравнительно высокими уровнями механической прочности и рентгенопрозрачности несущей мембраны, зависящими от ее толщины, которая может варьироваться в достаточно широких пределах ~2.5–50 мкм в зависимости от предназначения рентгеновских шаблонов, которые могут с успехом применяться и в LIGA-технологии.

Ключевые слова: глубокая рентгеновская литография, поверхности, рентгеношаблоны, LIGA-технология.

DOI: 10.31857/S1028096020080087

ВВЕДЕНИЕ

Исторически рентгеновская литография развивалась как возможная альтернатива фотолитографии и используемый в ней диапазон длин волн экспонирующего излучения ($\lambda \approx 3\text{--}50 \text{ \AA}$) условно разделили, главным образом с точки зрения достигаемой разрешающей способности, на поддиапазоны коротких (3–7 Å), средних (7–10 Å) и длинных (10–50 Å) волн [1]. В качестве экспонирующего излучения в экспериментах по рентгенолитографии в основном используется синхротронное излучение (СИ), по причине его малой расходимости и высокой интенсивности [2]. Рентгеношаблоны имеют следующую типичную конструкцию: рентгенопоглощающий топологический рисунок (формируемый, как правило, путем гальванического осаждения тяжелых металлов через резистивную маску) крепится силами

адгезии к рабочей поверхности тонкой рентгенопрозрачной несущей мембраны (выполненной из материалов с малой величиной атомного номера), а та, в свою очередь, крепится своими краями к опорному кольцу [3].

Преимущества поддиапазона (3–7 Å) по сравнению с другими выражается в уменьшении влияния дифракционных эффектов на искажения топологического рисунка при его переносе и меньшем ослаблении экспонирующего излучения несущей мембраны шаблона и разделительными окнами канала вывода СИ. Это позволяет изготавливать рентгеношаблоны с мембранами сравнительно большой толщины и, соответственно, приводит к увеличению их жесткости и прочности, что увеличивается срок службы шаблонов и минимизирует деформации металлического рентгенопоглощающего топологического рисунка.

ка, вызванные внутренними напряжениями при его формировании [4].

В 80-е годы прошлого века в Германии научными центрами Карлсруэ и Майнца была разработана LIGA-технология [5, 6], первым этапом которой является глубокая рентгеновская литография, ориентированная на формирование толстой резистивной маски (толщиной до 4 мкм и более [7]), что достигается проведением экспонирования излучением поддиапазона ультракоротких длин волн (0.5–3 Å). Рентгеношаблоны, предназначенные для этого поддиапазона, именуется LIGA-шаблонами и, в зависимости от технологии их изготовления, они достаточно сильно отличаются друг от друга материалами и толщинами как несущих мембран, так и маскирующих слоев [5, 6, 8–13].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В проводившихся в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения (СЦСТИ) работах по глубокой рентгеновской литографии в основном использовались рентгеношаблоны с несущими мембранами в виде тонкой (~2–3 мкм) пленки кремния [8] и в виде шлифованных пластинок (~500 мкм) стеклоуглерода [9], причем первые применялись в коротком диапазоне длин волн экспонирующего СИ на станции рентгеновской литографии (спектр поглощаемого СИ ~3–10 Å) [14], а вторые – в ультракоротком (~0.5–3 Å), на “LIGA-станции”, установленной на канале вывода СИ из накопителя ВЭПП-3 [7, 15].

Основными достоинствами кремниевых рентгеношаблонов были высокая рентгенопрозрачность несущей мембраны, ее химическая и радиационная стойкость, а также, что несущая мембрана и опорное кольцо шаблона выполнены из одного материала – кремния, что минимизирует внутренние напряжения шаблона, вызванные температурными деформациями. Их недостатками являлись высокая себестоимость, хрупкость тонкой (~2.5 мкм) несущей мембраны и сложность многооперационной технологии изготовления. Формирование несущей мембраны производилось путем создания стоп-слоя путем легирования методом термической диффузии бором кремниевой пластины с обеих ее сторон на глубину ~2–3 мкм (т.е. на толщину будущей мембраны, объемная концентрация примеси бора при этом составляла ~10¹⁹–10²⁰ см⁻³) и удаления центральной части пластины с тыльной ее стороны (до стоп-слоя) посредством жидкостного селективного травления на одном из последних этапов изготовления шаблона. Для проведения этой операции требовалось создание нескольких защитных слоев для топологического рисунка, расположенного на рабочей поверхности шаблона с последующим их удалением после формирования

несущей мембраны, что существенно усложняло технологию изготовления шаблона.

Резистивная маска, для создания золотого маскирующего (рентгенопоглощающего) слоя шаблонов, формировалась методом трафаретной синхротронной сканирующей рентгенолитографии с применением переходного рентгеношаблона, но, вследствие параметров применявшихся тогда рентгенорезистов, толщина изготавливаемых рентгенопоглощающих элементов была менее 8 мкм [8], что было недостаточно для достижения требуемой величины контрастности шаблонов в случае их использования в поддиапазоне ультракоротких длин волны (0.5–3 Å), т.е. в качестве LIGA-шаблонов.

Рентгеношаблоны с несущей мембраной из стеклоуглерода марки СУ-1300 [9] хорошо зарекомендовали себя в силу замечательных свойств данного материала: высокой степени химической чистоты, рентгенопрозрачности, электропроводности и низкой флуоресценции. Однако, данный материал имеет некоторые недостатки, ограничивающие его использование в качестве несущих мембран, – это его дороговизна, наличие дефектов в виде каверн на рабочей поверхности (из-за вскрытия газовых микропузырьков при полировке) и хрупкость, задающая минимальную толщину пластины на уровне ~450 мкм, вследствие чего данный вид шаблонов использовался только в поддиапазоне ультракоротких длин волн, т.е. в качестве LIGA-шаблонов.

Данная работа посвящена поиску исключительной вышеуказанные проблемы универсальной технологии изготовления кремниевых рентгеношаблонов, обеспечивающей их использование в поддиапазонах как коротких (3–7 Å), так и ультракоротких (0.5–3 Å) длин волн.

КОНСТРУКЦИЯ ШАБЛОНОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Для преодоления вышеуказанных проблем был разработан базирующийся на основе кремниевой технологии способ изготовления рентгеношаблонов. В качестве подложек использовались предварительно отобранные равнотолщинные стандартные кремниевые пластины ориентации (100), Ø76 мм с полированной планарной (рабочей) и механически геттерированной (8 класс чистоты, $R_a \approx 0.63$ мкм) непланарной (тыльной) поверхностями.

Рентгеношаблон с преимущественно кремниевой несущей мембраной был получен в результате проведения следующих основных операций:

1. Последовательное магнетронное напыление на рабочую поверхность Si-пластины адгезивных проводящих подслоев титана (Ti, ~0.4 мкм) и никеля (Ni, ~0.02 мкм).

2. Формирование из негативного резиста SU-8 посредством рентгенолитографии с применением переходного рентгеношаблона [16] резистивной маски толщиной ~ 50 мкм (рис. 1). Экспонирование проводилось на LIGA-станции [15], для оптимизации спектра СИ использовались фильтр в виде титановой фольги (~ 10 мкм) и центральный поглотитель пучка шириной 16 мм [7].

3. Гальваническое осаждение маскирующего слоя золота (средней толщиной ~ 30 мкм) на рабочую поверхность пластины через резистивную маску (рис. 2).

4. Удаление центральной части ($\sim \varnothing 50$ мм) кремниевой пластины путем плазмохимического ее травления с тыльной стороны через дюралюминиевую маску с остановкой травления, не доходя ~ 30 мкм до поверхности пластины (рис. 3). Эта операция производилась на установке плазмохимического травления Plasmalab 80 Plus с источником индуктивно-связанной плазмы (ICP) при давлении $p = 30$ мТорр, со скоростью подачи газов: $\text{SF}_6 - 50$ см³/мин, $\text{Ar} - 5$ см³/мин, подводимые мощности составляли: $\text{RF} = 70$ Вт; $\text{ICP} = 500$ Вт.

Травление проводилось путем многократного (~ 160 раз) повторения двух стадий: травления ~ 48 секунд и охлаждения ~ 2 мин. Как и следовало ожидать, шероховатость тыльной стороны несущей мембраны обусловлена исходным классом чистоты непланарной поверхности кремниевой пластины и осталась на прежнем уровне (т.е. 8 класс чистоты).

Отвод тепла от образца (т.е. его охлаждение) происходил двумя путями: через теплоотвод к охлаждаемому столику (с которым образец имеет механический контакт) и через процессы теплопереноса в среде газа аргона (на стадии охлаждения поток активных газов перекрывается и существенно (в 10 раз) увеличивается поток аргона до 50 см³/мин). Температура столика контролируется датчиком, и исходная температура старта цикла равняется $\sim 5^\circ\text{C}$. Поскольку во время травления к образцу подводится значительная мощность (~ 500 Вт), то он греется и соответственно поднимается температура столика, которая затем снижается на стадии охлаждения до $\sim T = 5^\circ\text{C}$.

Установка, на которой производилась обработка режимов формирования несущей мембраны рентгеношаблона, не оснащена интерферометрическим датчиком, позволяющим отслеживать процесс травления в режиме "in-situ", но такая опция для данного типа установок существует и в этом случае процесс может контролироваться по показаниям такого датчика. Экспериментально измеренная скорость травления кремния (т.е. толщина слоя, удаляемого за один цикл) составляет ~ 2 мкм/цикл. Поскольку исходная толщина пластины и скорость ее травления известны, а процесс может быть оставлен в любой

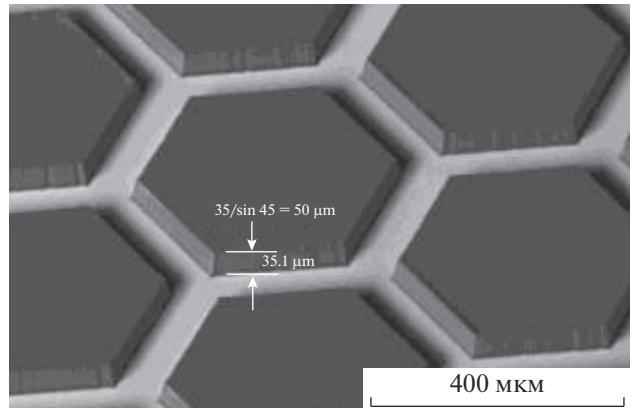


Рис. 1. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагмента сформированной на кремниевой пластине методом рентгенолитографии при помощи переходного шаблона резистивной маски из SU-8 (элементы темного цвета), через которую на следующем этапе будет производиться гальваническое осаждение золота.

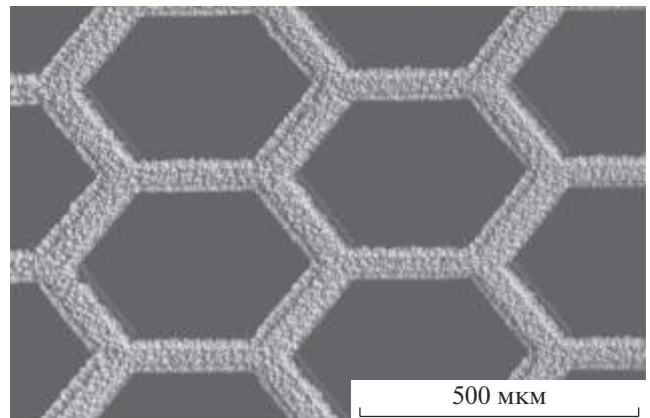


Рис. 2. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагмента резистивной маски из SU-8 и гальванически осажденного золотого маскирующего слоя, средней толщиной $h \approx 30$ мкм.

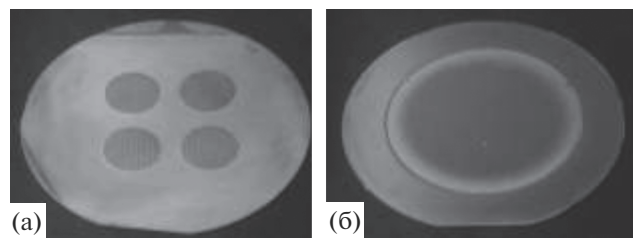


Рис. 3. Внешний вид LIGA-шаблона, изготовленного по планарной кремневой технологии: а – со стороны рабочей поверхности (полосы на периферии – следы от прижимных струбцин при напылении), б – с тыльной стороны. Несущая кремниевая мембрана диаметром $\sim \varnothing 50$ мм сформирована путем удаления центральной части пластины плазмохимическим травлением.

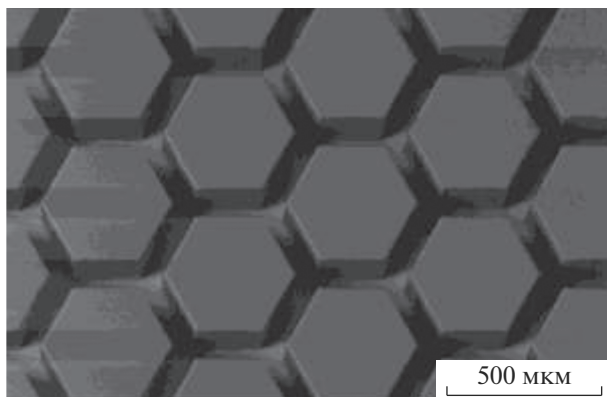


Рис. 4. СЭМ-фото (угол наблюдения 6.5°) фрагмента резистивной маски из SU-8, толщиной 550 мкм, полученной при помощи данного LIGA-шаблона.

момент (ориентируясь на расчеты или показания датчика), то это позволяет получать заданную толщину несущей мембраны шаблона без stop-слоя с точностью ± 0.5 мкм, при условии проведения предварительного отбора плоскопараллельных (равнотолщинных) кремниевых пластин.

Преимущество данного способа по сравнению с аналогичными заключается в том, что в нем исключены операции легирования кремния бором, жидкостного травления кремния, формирования и удаления защитных слоев и др., существенно усложнявшие процесс изготовления рентгеношаблона. А так как способ базируется на кремневой планарной технологии, то для его реализации на рынке имеется широкий ассортимент как кремниевых подложек с различными параметрами, так и специализированного оборудования, ориентированного на работу с такими подложками.

Изготовленный тестовый образец кремниевого LIGA-шаблона (с кремниевым опорным кольцом и с кремниевой несущей мембраной $\sim \varnothing 50$ мкм, толщиной ~ 30 мкм) иллюстрируется рис. 1–3. Данный LIGA-шаблон был протестирован на станции “Рентгеновская микроскопия и микрофотография” [17] СЦСТИ по разработанной ранее методике, суть которой в измерении контраста рентгеновского изображения шаблона на ПЗС-матрице в монохроматическом излучении на двух спектральных линиях $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$ и $\lambda \approx 1.37 \text{ \AA}$. Из отношения яркости изображения под “светлыми” и “темными” полями исследуемого шаблона определялись его контрастности на данных длинах волн и затем средняя толщина золотого маскирующего покрытия. Было подтверждено, что средняя толщина золотого слоя составляет ~ 30 мкм. С использованием данного LIGA-шаблона на “LIGA-станции” СЦСТИ, применяя режим экспонирования: ширина центрального поглотителя пучка СИ ~ 16 мм, толщина титанового фильтра ~ 10 мкм [7] была получена резистивная

маска толщиной ~ 550 мкм (рис. 4). Литографическое разрешение в поддиапазоне ($0.5\text{--}3 \text{ \AA}$) находится на уровне $\sim 0.5\text{--}1$ мкм из-за высокой кинетической энергии генерируемых СИ в резистивном слое электронов (~ 10 кэВ), пробег которых достигает ~ 0.2 мкм [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа демонстрирует, что, базируясь на кремниевой планарной технологии, можно, используя вышеописанный способ, изготавливать кремниевые рентгеношаблоны со слоистыми несущими мембранами, совокупная толщина которых может меняться в достаточно широких пределах $\sim 2.5\text{--}50$ мкм в зависимости от предназначения шаблонов и задаваться с точностью ± 0.5 мкм. Шаблоны преимущественно с кремниевыми мембранами характеризуется: низким уровнем флуоресценции; низким уровнем внутренних напряжений, обусловленных температурными деформациями (поскольку несущая мембрана и опорное кольцо выполнены из одного материала – кремния); высокой рентгенопрозрачностью; рентгено- и коррозионностойкостью; прочностью (так как несущая мембрана может быть выполнена достаточно толстой); простотой изготовления и т.д. Эти достоинства позволят таким шаблонам занять достойное место в производстве различных изделий с применением глубокой рентгеновской литографии, в том числе и посредством LIGA-технологии.

БЛАГОДАРНОСТИ

При выполнении работы использовалась инфраструктура Центра коллективного пользования Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на базе накопительного комплекса ВЭПП-3/ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН, поддержанного Министерством образования и науки РФ (проект RFMEFI62117X0012). Разработка методики создания LIGA-шаблонов поддержана грантом РФФИ и Правительства Новосибирской области № 17-42-540396.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamasaki T.* // J. Jap. Soc. Mech. Eng. 1986. V. 89. № 809. P. 376.
2. *Валиев К.А.* Физика субмикронной литографии. М.: Наука, 1990. 528 с.
3. *Кириленко А.Г., Кривоспицкий А.Д., Семин Ю.Ф.* // Зарубежная радиоэлектроника, 1980. V. 17. № 1. С. 36.
4. *Muller K.H., Tisher P., Windbracke W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. B(4). P. 230.
5. *Becker E.W., Ehrfeld W., Hagmann P. et al.* // Microelectronic Engineering. 1986. V. 4. № 1. P. 35.
6. *Ehrfeld W., Bley P., Gotz F., Mohr J. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. № 1. P. 178.

7. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P. et al. // *Physics Procedia* 2016. V. 84. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.036>
8. Артамонова Л.Д., Гаврюшкина Н.И., Гаитольд В.Н. и др. // Отчет Сибирского международного центра синхротронного излучения за 1991–1992 гг. Новосибирск: Ин-т ядерной физики им. Будкера СО РАН, 1993. С. 229.
9. Петрова Е.В., Гольденберг Б.Г., Кондратьев В.И. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2007. № 6. С. 14.
10. Генцелев А.Н., Голубцов С.К., Гольденберг Б.Г. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011. № 8. С. 19.
11. Генцелев А.Н., Зелинский А.Г., Кондратьев В.И. // *Научный вестник Новосибирского гос. техн. ун-та.* 2014. № 1(54). С. 78.
12. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Зелинский А.Г. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 1. С. 58.
13. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Зелинский А.Г. и др. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2013. № 9, С. 1351.
14. Artamonova L.D., Gentslev A.N., Deis G.A. et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 1992. V. 63. № 1. Pt. 2A. P. 764.
15. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Кондратьев В.И. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2002. № 9. С. 30.
16. Патент RU №2704673 на изобретение: “Способ изготовления рентгенолитографического шаблона” / Генцелев А.Н., Дульцев Ф.Н. - Оpubл. в Б.И., 2019, № 31
17. Kozurev E.A., Kuper K.E., Lemzyakov A.G. et al. // *Phys. Proced.* 2016. V. 84. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.042>
18. Мазуренко С.Н., Мануйлов В.В., Матвеев В.М. // *Микроэлектроника*, 1990. Т. 19. Вып. 3. С. 284.

Silicon X-Ray Masks

A. N. Gentslev^{1, *}, F. N. Dultsev^{2, 3}, B. G. Goldenberg¹, K. E. Kuper¹

¹*Budker Institute of Nuclear Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: ang1209@mail.ru

A simple method for manufacturing masks for deep X-ray lithography is described. This method is based on planar silicon technology, widely used in the production of semiconductor devices. And at the final stage of fabrication of the mask, a silicon carrier membrane is formed by reactive ion beam etching of the plate from the back side. The obtained X-ray masks at silicon wafer are characterized by relative ease of manufacture, radiation and chemical resistance, geometric stability, relatively high levels of mechanical strength and X-ray transparency of the carrier membrane, depending on its thickness, which can be manufactured with good accuracy and within a fairly wide range of ~2.5–50 μm, depending from the purpose of the mask.

Keywords: deep X-ray lithography, X-ray templates, LIGA-technology.