

Номер 10

ISSN 1028-0960

Октябрь 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 10, 2024

Структура поверхностных ступенек в деформированном аморфном сплаве $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ <i>Г. Е. Абросимова, Н. А. Волков, А. С. Аронин</i>	3
Формирование сверхгладких высокоориентированных пленок ZnO на аморфной поверхности (SiO_2/Si) методом магнетронного распыления <i>А. М. Исмаилов, Т. А. Гуйдалаева, А. Э. Муслимов, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский</i>	9
Особенности омического контакта с ионно-индуцированным нанослоем p -GaAs <i>В. М. Микушкин, Е. А. Маркова, Д. А. Новиков</i>	17
Структурные изменения поверхности стекла К-208 при протонном облучении разной интенсивности <i>Р. Х. Хасанин, Л. С. Новиков</i>	24
Структурные, оптические и магнитные характеристики пленок феррит-гранатов после ионного травления <i>С. В. Томилин, А. А. Сыров, Т. В. Михайлов, С. Д. Ляшко, А. Н. Шапошников, А. Г. Шумилов, Е. Ю. Семук, А. А. Федоренко, В. Н. Бержанский, О. А. Томилина</i>	31
Структура и магнитные свойства многослойных наносистем на основе тонких пленок кобальта и металлов группы хрома, нанесенных магнетронным способом <i>А. В. Проказников, В. А. Папорков, Р. В. Селюков, С. В. Васильев, О. В. Савенко</i>	47
Метод регистрации спектров вторичных электронов и экспериментальные исследования электронной структуры атомов стали X17AG18 и металлокерамики ZrC <i>И. А. Шулепов, Е. С. Мироява, А. А. Нейман, С. П. Буякова, Л. Б. Ботаева</i>	57
Исследование распыления диоксида кремния фокусированным пучком ионов галлия <i>О. В. Подорожний, А. В. Румянцев, Р. Л. Волков, Н. И. Боргардт</i>	66
Исследование высокоинтенсивной имплантации ионов титана в кремний в условиях энергетического воздействия пучка на поверхность <i>А. И. Иванова, Д. О. Вахрушев, О. С. Корнева, А. В. Гурулев, В. А. Варлачев, Д. Д. Ефимов, А. А. Чернышев</i>	74
Радиационно-стимулированные процессы при взаимодействии ионов с пористыми структурами <i>Н. Н. Никифорова, Б. Л. Оксенгендлер, Х. Б. Ашуров, Б. Р. Кутлимуротов, С. Е. Максимов, О. А. Галкина</i>	80
Теоретическое изучение электронного обмена при скользящем рассеянии на тонких металлических пленках <i>И. К. Гайнуллин</i>	87
Анализ поверхности термоэмиттеров ионными и электронными пучками <i>С. С. Волков, Т. И. Китаева, С. В. Николин</i>	94
Образование градиентной структуры при кристаллизации деформированного аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$ <i>П. А. Ужакин, В. В. Чиркова, Н. А. Волков, Г. Е. Абросимова</i>	106
О кинетике кристаллизации свободной и контактной сторон лент аморфного сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ при низкотемпературном отжиге <i>М. С. Коновалов, В. И. Ладьянов, М. И. Мокрушина, А. А. Суслов, А. И. Шляев, С. А. Терешкина, В. Б. Иванов</i>	112
Оптимизация эксперимента по нейтронной рефлектометрии на тонких пленках гибридных перовскитов для фотовольтаики <i>М. В. Авдеев, Т. В. Тропин, В. В. Садилов</i>	119

Contents

No. 10, 2024

Structure of Surface Steps in the Deformed $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ Amorphous Alloy <i>G. E. Abrosimova, N. A. Volkov, A. S. Aronin</i>	3
Formation of Ultra-Smooth Highly Orientated ZnO Films on Amorphous Surface (SiO_2/Si) by Magnetron Sputtering <i>A. M. Ismailov, T. A. Guidalaeva, A. E. Muslimov, Yu. V. Grigoriev, V. M. Kanevsky</i>	9
Features of Ohmic Contact with an Ion-Induced p -GaAs nanolayer <i>V. M. Mikoushkin, E. A. Markova, D. A. Novikov</i>	17
Structural Changes of the K-208 Glass Surface after Proton Irradiation of Different Intensity <i>R. H. Khasanshin, L. S. Novikov</i>	24
Structural, Optical and Magnetic Properties of Iron-Garnet Films after Ionic Etching <i>S. V. Tomilin, A. A. Syrov, T. V. Mikhailova, S. D. Lyashko, A. N. Shaposhnikov, A. G. Shumilov, E. Yu. Semuk, A. A. Fedorenko, V. N. Berzhansky, O. A. Tomilina</i>	31
Structure and Magnetic Properties of Multilayer Nanosystems Based on Thin Films of Cobalt and Chromium-Group Metals Deposited by Magnetron Method <i>A. V. Prokaznikov, V. A. Paporkov, R. V. Selyukov, S. V. Vasilev, O. V. Savenko</i>	47
Registration Method of Secondary Electron Spectra and Experimental Studies of the Electronic Structure of Toms of Steel X17AG18 and ZrC Cermets <i>I. A. Shulepov, E. S. Mirovaya, A. A. Neiman, S. P. Buyakova, L. B. Botaeva</i>	57
Study of Silicon Dioxide Sputtering by a Focused Gallium Ion Beam <i>O. V. Podorozhniy, A. V. Rumyantsev, R. L. Volkov, N. I. Borgardt</i>	66
Investigation of High-Intensity Implantation of Titanium Ions into Silicon under Conditions of the Beam's Energy Impact on the Surface <i>A. I. Ivanova, D. O. Vakhrushev, O. S. Korneva, A. V. Gurulev, V. A. Varlachev, D. D. Efimov, A. A. Chernyshev</i>	74
Radiation-Stimulated Processes under Interaction of Ions with Porous Structures <i>N. N. Nikiforova, B. L. Oksengendler, Kh. B. Ashurov, B. R. Kutlimurotov, S. E. Maksimov, O. A. Galkina</i>	80
Theoretical Study of Electron Exchange under Grazing Scattering on Thin Metal Films <i>I. K. Gainullin</i>	87
Analysis of the Surface of Thermomitters by Ion and Electron Beams <i>S. S. Volkov, T. I. Kitaeva, S. V. Nikolin</i>	94
The Gradient Structure Formation upon Crystallization of Deformed $Al_{87}Ni_6Nd_7$ Amorphous Alloy <i>P. A. Uzhakin, V. V. Chirkova, N. A. Volkov, G. E. Abrosimova</i>	106
On the Kinetics of Crystallization of the Free and Contact Sides of $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ Amorphous Alloy Ribbons at Low-Temperature Annealing <i>M. S. Konovalov, V. I. Lad'yanov, M. I. Mokrushina, A. A. Suslov, A. I. Shilyaev, S. A. Tereshkina, V. B. Ivanov</i>	112
Optimization of Neutron Reflectometry Experiment on Thin Films of Hybrid Perovskites for Photovoltaics <i>M. V. Avdeev, T. V. Tropin, V. V. Sadilov</i>	119

УДК 539.213:539.26

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СТУПЕНЕК В ДЕФОРМИРОВАННОМ АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$

© 2024 г. Г. Е. Абросимова^а, Н. А. Волков^а, А. С. Аронин^{а, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*email: aronin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Методами рентгенографии и растровой электронной микроскопии исследована структура боковых поверхностей образцов массивного аморфного сплава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ до и после деформации сжатием при комнатной температуре. Образцы аморфного сплава после получения имели квадратное сечение 5×5 мм и длину 40 мм. Исследование морфологии боковых поверхностей образцов проводили с целью избежать влияния на структуру образцов поверхности инструмента, используемого при деформации. Пластическая деформация аморфных сплавов происходит путем образования и распространения полос сдвига. При деформации сжатием при комнатной температуре на торцевых поверхностях образца сформировалась система ступенек, вызванная выходом на поверхность полос сдвига. Ступеньки на поверхностях имеют разные размеры (толщину и высоту). Установлено, что структура больших ступенек сложная: они состоят из элементарных ступенек толщиной 15–30 нм. По величине ступенек оценена локальная деформация образцов. Обнаружено образование при деформации малого количества нанокристаллов. Кристаллы имеют размеры приблизительно 10 нм. Полученные результаты открывают новое направление исследований структуры деформированных аморфных сплавов и процессов нанокристаллизации под действием деформации.

Ключевые слова: пластическая деформация, нанокристаллы, аморфные сплавы, поверхность, полосы сдвига, ступеньки.

DOI: 10.31857/S1028096024100012, **EDN:** SHQZTW

ВВЕДЕНИЕ

При температурах существенно ниже температуры стеклования пластическая деформация аморфных сплавов протекает гетерогенным образом. Пластическая деформация локализуется в образующихся полосах деформации сдвига. Первичные полосы сдвига образуются в плоскостях, в которых действуют максимальные сдвиговые напряжения и которые при одноосном сжатии ориентированы приблизительно под углом в 45° к направлению прикладываемой нагрузки. Эти полосы сдвига выходят на поверхность образцов, образуя ступеньки. С помощью анализа поверхности образца и ее морфологии можно по-

лучить данные о процессах пластической деформации в аморфных сплавах. Существует большое количество работ, посвященных исследованию процессов деформации аморфных сплавов, образованию полос сдвига и связи их с деформацией и ступеньками на поверхностях образцов [1–5]. Собственно, полосы сдвига в аморфных сплавах являются объектом исследования, к которым приковано повышенное внимание [1]. Это во многом связано с их необычной структурой, а также их влиянием на структуру и свойства материала. Структура аморфной фазы в полосе сдвига является более разупорядоченной, чем в окружающей аморфной матрице, она содержит повышенную концентрацию свободного объема

и, следовательно, повышенные характеристики массопереноса [6, 7]. Например, коэффициент диффузии в полосе сдвига при комнатной температуре в сплавах на основе алюминия превышает соответствующий коэффициент диффузии в окружающей матрице в 10^6 раз [6]. Такие высокие значения кинетических коэффициентов делают возможным протекание процессов образования кристаллов в полосах при деформации или после ее окончания [8–11]. Формирование нанокристаллов и их связь с полосами сдвига исследовали на сплавах разного химического состава [12–16]. В соответствии с литературными данными толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [1, 17, 18]. Однако толщина ступенек на поверхности может составлять сотни нанометров, и ступеньки могут иметь сложную форму [19–21]. В [20] было выдвинуто предположение, что такие ступеньки формируются под действием групп полос сдвига, которые создают зону полос сдвига. На основании анализа морфологии ступенек большой толщины было установлено, что они имеют комплексный характер и состоят из большого количества элементарных ступенек толщиной 10–20 нм. Однако в этих и других исследованиях изучали морфологию поверхностей, которые находились при деформации в контакте с пуансонами, вальцами (при прокатке), наковальнями (при кручении под высоким давлением) и т.д. При таком подходе возникает опасение о возможном влиянии поверхности инструмента на морфологию поверхностей образцов и искажению морфологии в результате такого воздействия.

Поэтому целью настоящей работы было сравнительное изучение специфических особенностей поверхностей, через которые передавали воздействие при деформации и боковых поверхностей, которые оставались свободными при деформации. Объектами исследования были выбраны образцы массивного аморфного сплава на основе циркония, видом деформации — деформация сжатием. Такое сочетание такого типа сплава и вида деформации позволяют сформировать ступеньки на боковой поверхности образцов.

МЕТОДИКА

Образцы массивного аморфного сплава состава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ были получены закалкой в медную изложницу. Предварительно прекурсоры образцов были получены переплавкой заготовок в виде таблеток из спрессованных компонентов во взвешенном состоянии в защитной атмосфере аргона. После закалки образцы имели квадратное сечение 5×5 мм и длину 40 мм. Затем они были разрезаны на части, и перед деформацией толщи-

на образцов составляла 1 мм. Затем полученные таким образом образцы подвергались одноосному сжатию. Величина истинной деформации (ϵ) определялась по формуле:

$$\epsilon = \ln(h_0/h), \quad (1)$$

где h_0 — толщина исходного образца до деформации; h — толщина образца после деформации. Деформацию осуществляли при комнатной температуре. Структуру образцов до и после деформации исследовали с помощью метода рентгенографии (“ДРОН-8”, излучение $CoK\alpha$). Для анализа частично-кристаллических образцов проводили разделение максимума сигнала на составляющие: дифракционную часть от нанокристаллов и рассеяние от аморфной фазы. При разложении учитывали параметры гало исходного аморфного сплава. Основной анализ проводили в области основного диффузного максимума — области, в которой согласно [22] возможно наибольшая точность разложения. Морфологию поверхности образцов после деформации изучали с помощью растровой электронной микроскопии (Zeiss Supra 50VP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана рентгенограмма образца после получения. На ней виден только широкий диффузный максимум, соответствующий аморфной фазе. Никакие признаки максимумов, характерных для кристаллических фаз, не обнаружены. После деформации образец на первый взгляд оставался в целом аморфным. Однако рентгенограмма от деформированного образца отличается от рентгенограммы недеформированного. Подробный анализ такой рентгенограммы показал, что наилучшим образом ее описывает совокупность кривых от аморфной фазы и дифракционный пик малой интенсивности от небольшого количества нанокристаллов. Подобное разложение рентгеновской кривой показано на рис. 2, на котором кривая 1 соответствует экспериментальной кривой, кривая 2 — аморфной фазе, кривая 3 — нанокристаллам. Кривая 4 на рис. 2 представляет собой сумму кривых 2 и 3; видно, что она хорошо совпадает с экспериментальной кривой 1. Размер кристаллов, определенный по формуле Селякова–Шеррера составляет приблизительно 10 нм.

Деформация происходила путем зарождения и распространения полос сдвига. Полосы сдвига при выходе на поверхность образца образовывали ступеньки. На рис. 3 приведено изображение боковой поверхности с многочисленными ступеньками разной толщины и высоты, полученное

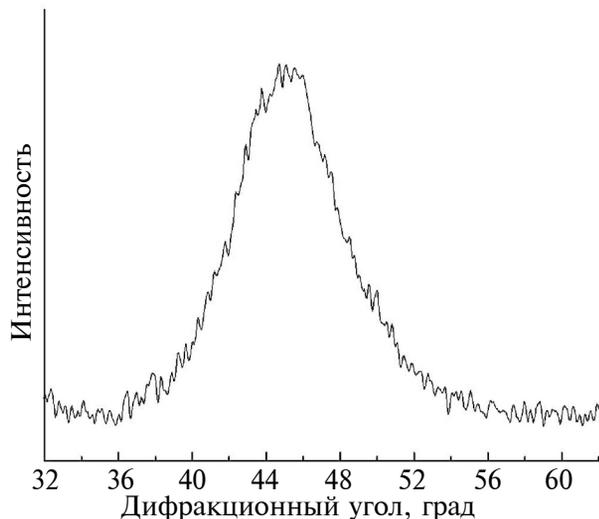


Рис. 1. Рентгенограмма образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ до деформации (показана область первого максимума рассеяния излучения от аморфной фазы).

с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображение сделано с небольшим увеличением, позволяющим представить общую картину расположения ступенек во всем образце. Основные ступеньки располагается под углом приблизительно 45° к поверхности образца, к которой прикладывалась нагрузка. Между основными ступеньками располагаются многочисленные вторичные ступеньки. Ступеньки разные по величине. Видно, что имеется иерархия в их размере и расположении.

На рис. 4 показано РЭМ-изображение ступенек на боковой поверхности образца после деформации при большом увеличении. Участок изображения со структурой, интересной с точки зрения анализа процесса образования ступенек, выделен и показан на рис. 5.

На рис. 4 и 5 видно, что строение больших ступенек сложное, и они состоят из множества маленьких (элементарных) ступенек. В соответствии с изображением на рис. 5 расстояние между элементарными ступеньками составляет 15–30 нм. Это расстояние состоит из, собственно ступеньки и полосы сдвига и соответствует расстоянию между элементарными ступеньками в сплаве $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ и аморфных сплавах $Al_{87}Ni_{18}La_5$ и $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$, определенными по данным атомно-силовой микроскопии [19–21]. Однако следует отметить, что упомянутые изображения получены при исследовании поверхностей, входящих в контакт с инструментом (вальцами при прокатке, частями наковальни Бриджмена при деформации методом кручения под высоким давлением). В данном случае мы анализируем морфологию

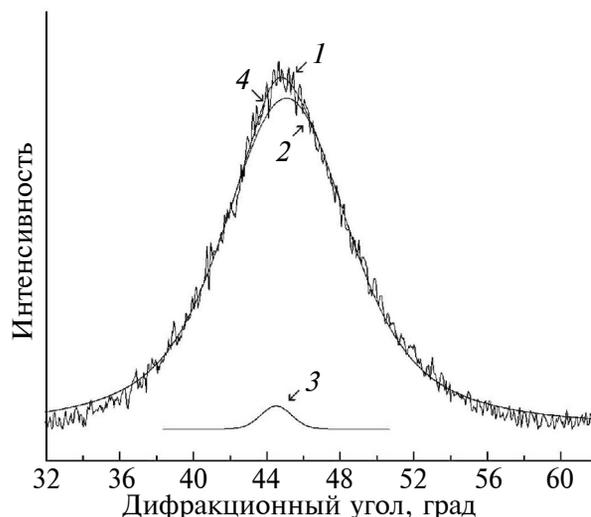


Рис. 2. Рентгенограмма образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ после деформации (показана область первого максимума рассеяния излучения от аморфной фазы): 1 — экспериментальная кривая; 2 — рассеяние от аморфной фазы; 3 — дифракция от нанокристаллов; 4 — сумма кривых 2 и 3.

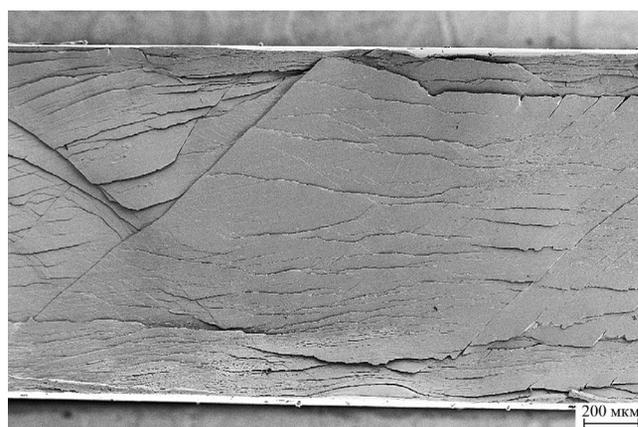


Рис. 3. РЭМ-изображение ступенек на боковой поверхности образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ после деформации.

поверхностей, которая не находилась в непосредственном контакте с инструментом при деформации и были при деформации свободными. Поскольку деформация образца происходит гетерогенно путем образования и распространения полос сдвига, то она распределяется по образцу неравномерно. Общую истинную деформацию можно оценить по формуле (1). Она составляет $e = 0.59$. Локальная деформация в области полос сдвига существенно больше по сравнению с деформацией окружающей матрицы. Например, величина ступеньки, образующейся за счет сдвига, показанная на рис. 6, составляет 2.3 мкм. Величина истинной деформации может быть оценена по формуле [23]:

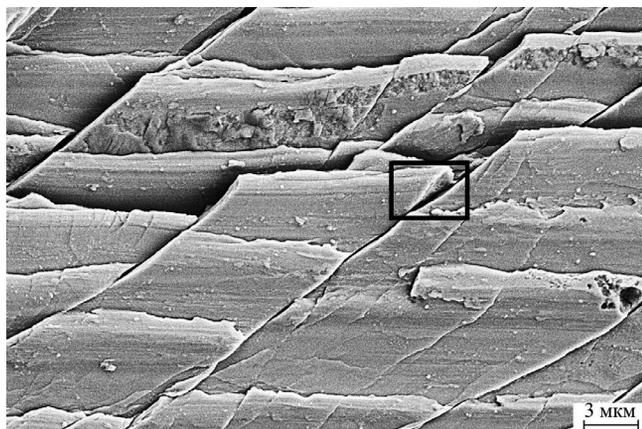


Рис. 4. РЭМ-изображение ступенек на боковой поверхности образца $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ после деформации сжатием.

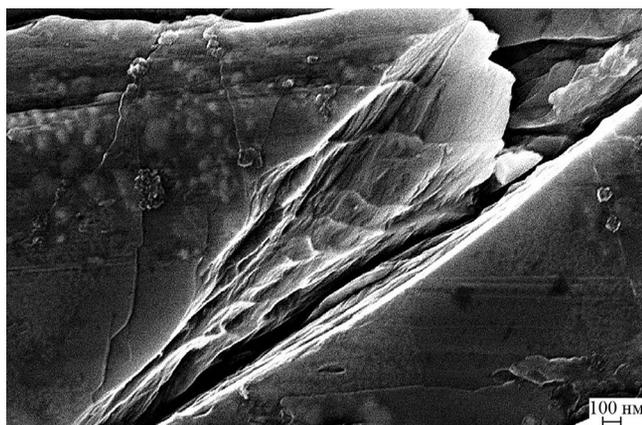


Рис. 5. РЭМ-изображение фрагмента, выделенного на рис. 4.

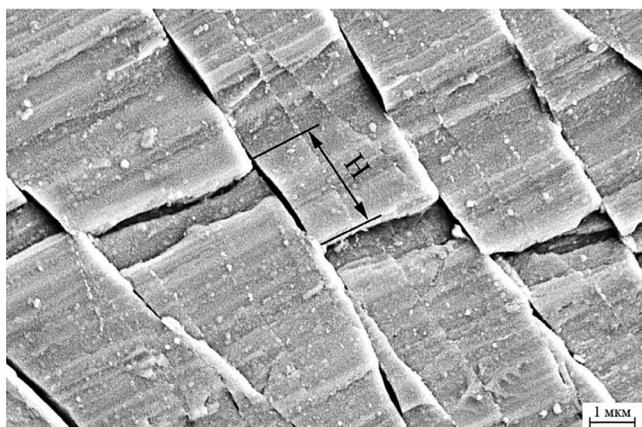


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности деформированного образца. H — величина сдвига при образовании ступеньки.

$$e = \ln(H/b), \quad (2)$$

где H — высота ступеньки; b — толщина полосы сдвига. Если считать толщину полосы сдвига b рав-

ной 10 нм, то истинная деформация в этой области равна 5.43. В то же время истинная деформация сжатия, рассчитанная по формуле (1), составляет только 0.6. Данное различие подчеркивает гетерогенный характер деформации аморфных сплавов, когда в полосах сдвига происходит локализация пластической деформации, а остальная матрица остается практически неизменной. Деформация $e = 5.43$ большая и достаточна для образования нанокристаллов. Однако количество полос сдвига невелико и доля недеформированной аморфной матрицы высока. Поэтому количество нанокристаллов по данным рентгенографии (рис. 2) мало.

Полученное значение истинной деформации, коррелирует с данными по образованию нанокристаллов под действием деформации в полосах сдвига в других сплавах. Ранее мы наблюдали образование нанокристаллов в сплаве $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [24] при деформации методом кручения под давлением при $e = 4.96$. Значение степени деформации было получено на основе данных для морфологии поверхности, на которую непосредственно воздействовала наковальня Бриджмена. После кручения под высоким давлением количество ступенек на поверхности образца в виде диска было очень большим и истинная деформации этой области (она находилась на расстоянии 0.5 радиуса образца от его центра) составляла 4.83. Поэтому общее количество нанокристаллов, образовавшихся при кручении под высоким давлением, было существенно больше, чем в настоящей работе при деформации сжатием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При деформации сжатием образца массивного аморфного сплава $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ на боковой поверхности, не контактирующей с деформирующим инструментом, образуются системы ступенек, обусловленные выходом полос сдвига на поверхность. Величина истинной деформации в полосах сдвига достигает значения 5.43 и оказывается достаточной для начала образования нанокристаллов. Структура ступенек на поверхности сложная, и большие ступеньки состоят из элементарных ступенек толщиной 15–30 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00122).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma, E. // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2013. V. 74. P. 71.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
2. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. // Scr. Mater. 2005. V. 53. P. 823.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>
3. Ma G.Z., Song K.K., Sun B.A., Yan Z.J., Kühn U., Chen D., Eckert J. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 6825.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-013-7488-1>
4. Maaß R., Löffler J.F. // Adv. Funct. Materials. 2015. V. 25. P. 2353.
<https://www.doi.org/10.1002/adfm.201404223>
5. Şopu D., Scudino S., Bian X.L., Gammer C., Eckert, J. // Scr. Mater. 2020. V. 178. P. 57.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.006>
6. Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434-435. P. 18.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.134>
7. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
8. Hassanpour A., Vaidya M., Divinski S.V., Wilde G. // Acta Mater. 2021. V. 209. P. 116785.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116785>
9. Wilde G., Rösner H. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 251904.
<https://doi.org/10.1063/1.3602315>
10. Kang S.J., Cao Q.P., Liu J., Tang Y., Wang X.D., Zhang D.X., Ahn I. S., Caron A., Jiang J.Z. // J. Alloys Compd. 2019. V. 795. P. 493.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.026>
11. Abrosimova G., Aronin A., Barkalov O., Matveev D., Rybchenko O., Maslov V., Tkatch V. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 229.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063783411020028>
12. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
13. Chen N., Frank R., Asao N., Louzguine-Luzgin D.V., Sharma P., Wang J.Q., Xie G.Q., Ishikawa Y., Hatakeyama N., Lin Y.C. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 6433.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.007>
14. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 5146.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
15. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 206.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
16. Maaß R., Löffler J.F. // Adv. Funct. Materials. 2015. V. 25. P. 2353.
<https://www.doi.org/10.1002/adfm.201404223>
17. Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 1.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
18. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D. H., Eckert J., Greer A. L. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25832.
<https://www.doi.org/10.1038/srep25832>
19. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A. // J. Non-Crystal. Solids. 2022. V. 577. P. 121279.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121279>
20. Aronin A.S., Aksenov O.I., Matveev D.V., Pershina E.A., Abrosimova G.E. // Mater. Lett. 2023. V. 344. P. 134478.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134478>
21. Aronin A.S., Volkov N.A., Pershina E.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2024. V. 18. P. 27.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451024010051>
22. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. P. 417.
23. Glezer A.M., Louzguine-Luzgin D.V., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Gunderov D.V., Bazlov A.I., Pogozhev Y.S. // Mater. Lett. 2019. V. 256. P. 126631.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126631>
24. Abrosimova G., Aksenov O., Volkov N., Matveev D., Pershina E., Aronin A. // Metals. 2024 V. 14. P. 771.
<https://doi.org/10.3390/met14070771>

Structure of Surface Steps in the Deformed $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ Amorphous Alloy

G. E. Abrosimova¹, N. A. Volkov¹, A. S. Aronin^{1,*}

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: aronin@issp.ac.ru*

The structure of the side surfaces of the bulk $Zr_{62}Cu_{22}Fe_6Al_{10}$ amorphous sample after compressive deformation at room temperature was studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods. After preparation, the samples of the amorphous alloy had a square cross-section of 5×5 mm and a length of 40 mm. Examining the side surface allows one to avoid influencing the surface structure of the tool used for deformation. Plastic deformation of amorphous alloys occurs through the formation and propagation of shear bands. During compressive deformation at room temperature, a system of steps was formed on the end surfaces of the sample, caused by shear bands coming to the surface. Steps on surfaces have different sizes (thickness and height). It has been established that the structure of large steps is complex: they consist of elementary steps 15–30 nm thick. The local deformation was estimated based on the size of the steps. The formation of a small number of nanocrystals during deformation was discovered. The nanocrystals are approximately 10 nm in size. The results obtained open a new direction for research into the structure of deformed amorphous alloys and nanocrystallization processes under the influence of deformation.

Keywords: plastic deformation, nanocrystals, amorphous alloys, surface, shear bands, steps.

УДК 539.23

ФОРМИРОВАНИЕ СВЕРХГЛАДКИХ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ZnO НА АМОРФНОЙ ПОВЕРХНОСТИ (SiO₂/Si) МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. А. М. Исмаилов^а, Т. А. Гуйдалаева^а, А. Э. Муслимов^{б, *},
Ю. В. Григорьев^б, В. М. Каневский^б

^аДагестанский государственный университет, Махачкала, 367003 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2024 г.

После доработки 20.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Исследовано влияние температуры аморфных подложек SiO₂/Si на процессы формирования сверхгладких высокоориентированных пленок ZnO(0001) методом магнетронного распыления на постоянном токе. Показано, что пленки ZnO, полученные при температуре подложки 500°C, обладают пластинчатой формой кристаллитов независимо от скорости роста в интервале 1–7 нм/с. С этой особенностью морфологии кристаллитов связана минимальная для традиционных высокоскоростных методов осаждения среднеквадратичная шероховатость поверхности 0.9 нм. Сверхгладкая поверхность пленок и пластинчатая форма кристаллитов ZnO обусловлены преимущественно двумерным механизмом формирования пленок в условиях зарядки растущей поверхности в плазме магнетронного разряда.

Ключевые слова: оксид цинка, магнетронное распыление, гладкие пленки, механизм роста пленок, зарядка подложки.

DOI: 10.31857/S1028096024100029, **EDN:** SHQRVK

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых материалов, способных эффективно преобразовывать энергию, является одним из приоритетных направлений современных наукоемких технологий. В этой связи один из самых многообещающих полупроводников — оксид цинка ZnO, обладающий уникальными физико-химическими свойствами. Наиболее полный обзор условий синтеза, свойств и применений ZnO был ранее представлен в [1], однако в последнее время такого рода обзоры стали выходить с завидной регулярностью [2, 3], что подтверждает огромный интерес к этому соединению. Тем не менее не решена проблема снижения шероховатости поверхности до субнанометровых величин при сохранении приемлемой для массового производства высокой скорости роста текстурирован-

ных пленок ZnO (более 1 нм/с). К примеру, текстурированные пленки применяются в качестве фронтального электрода в солнечных элементах [4, 5], производстве устройств на основе объемных и поверхностных акустических волн [6, 7]. Шероховатость поверхности текстурированных пленок влияет на их механические, термические, оптические, электрофизические свойства, и это является общей проблемой тонкопленочных технологий, приводящей к снижению эксплуатационных характеристик и срока службы устройств. Кроме того, следует иметь в виду прямую корреляцию между топологией основы и покрытия [8], которая подтверждает неполное сглаживание неоднородностей рельефа текстурированных пленок при дальнейшем наращивании на них функциональных слоев.

На морфологию поверхности растущей пленки влияют энергетический и кинетический факторы. Снижение свободной поверхностной энергии определяет термодинамическую устойчивость системы и характеризуется тенденцией к сглаживанию поверхности при сравнительно низких температурах осаждения. В то же время при увеличении температуры осаждения усиливается влияние кинетического фактора, связанного с диффузионной активностью адатомов. Коэффициент диффузии адатомов отличается неконтролируемой (случайной) неоднородностью [9], и именно это обстоятельство приводит к аномально быстрому росту шероховатости пленок. Необходимо направленное воздействие на ансамбль диффундирующих адатомов с целью стабилизации кинетических параметров ансамбля (снижения неоднородности коэффициента диффузии). Таким воздействием может служить приложенное к системе пленка–подложка электрическое поле. В [10] показано, что наличие разности потенциалов между кремниевой подложкой и растущей пленкой платины приводит к образованию мелкозернистой разупорядоченной структуры и повышению гладкости пленки платины. Ускорение диссоциации островков Cd и Te под воздействием электрического поля продемонстрировано в [11], что также способствует уменьшению зернистости осаждаемой пленки CdTe. В [12] установлено, что заряд на поверхности подложки влияет не только на формирование пленок путем испарения в вакууме на атомарном уровне, но и на микроструктуру, геометрическую гладкость и однородность пленок по толщине.

В ионно-плазменных методах осаждения пленок нет необходимости специального приложения электрического поля. Если подложка расположена в области плазмы, то ростовая поверхность заряжается отрицательно (электронами) до так называемого плавающего потенциала (потенциала, который приобретает внесенное в плазму изолированное тело за счет попадания на него более подвижных электронов).

Кремниевые подложки являются основой современной электроники. Однако формирование на них эпитаксиальных пленок ZnO усложняется моментальным образованием на их поверхности аморфного оксида SiO₂, экранирующего ориентирующее влияние подложки. Это способствует образованию текстуры ZnO с осью [0001] перпендикулярно подложке. Ранее было установлено [13], что подбором местоположения подложки в плазме магнетронного разряда (а значит, оптимального значения плавающего потенциала на подложке) можно получить высо-

коориентированные пленки ZnO на аморфной подложке SiO₂/Si. При фиксированном значении плавающего потенциала на подложке основным фактором, влияющим на структурное совершенство и шероховатость поверхности пленки ZnO, является температура подложки. В работе исследовано влияние температуры подложки SiO₂/Si на процессы формирования сверхгладких высокоориентированных пленок ZnO методом магнетронного распыления мишени ZnO на постоянном токе. Предложен механизм формирования пленок ZnO в условиях зарядки поверхности роста электронами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика осаждения пленок ZnO подробно описана в [13]. В качестве подложек использовали прямоугольные пластины (5 × 10 × 0.5 мм) кремния с ориентацией (100) с тонким слоем собственного оксида на поверхности. Пленку ZnO осаждали на подложку через маску с окном 5 × 5 мм. Среднюю скорость роста пленок оценивали, как отношение толщины пленки, определяемой по изображениям поперечного скола образцов, полученным в растровом электронном микроскопе (РЭМ), ко времени распыления.

Для структурных исследований пленок использовали метод рентгеновской дифракции и дифрактометр Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) (CuK_α-излучение, λ = 1.5406 Å, геометрия Брэгга–Брентано). Анализ дифрактограмм и идентификацию пиков осуществляли с использованием программы HighScorePlus и базы данных ICSD (PDF-2). Для качественной оценки структурного совершенства пленок ZnO также применяли метод дифракции быстрых электронов на отражение (электроннограф ЭГ-75, Россия). Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили в зондовом микроскопе NtegraPrima (НТ-МДТ, г. Зеленоград). Расчет среднеквадратичной шероховатости и измерения перепада высот осуществляли по данным АСМ с использованием программного обеспечения Nova.

Размер кристаллитов пленки оценивали по формуле Шеррера [14]: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где D [нм] — средний размер зерен, λ [нм] — длина волны рентгеновского излучения, β [рад] — полуширина дифракционного пика.

Морфологию поверхности пленок и поперечного среза образца подложка–пленка исследовали с использованием двулучевого растрового электронно-ионного микроскопа Scios (FEI, США) в режиме детектирования вторичных элект-

тронов или с использованием внутрилинзового детектора обратно рассеянных электронов для получения более контрастного изображения границ зерен при ускоряющем напряжении 1–2 кВ. Для получения изображений среза и оценки толщины пленки в РЭМ с помощью ионного пучка локально напыляли Pt для предотвращения повреждений поверхности образца, затем вытравливали материал и полировали полученную поверхность при низких токах ионного пучка. Пробоподготовку образца для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием стандартной методики вырезки образца и его последующего утонения с помощью ионного пучка. Использовали высокоразрешающий микроскоп FEI Osiris с источником с полевой эмиссией при ускоряющем напряжении 200 кВ. Состав слоев в ПЭМ оценивали с помощью сверхчувствительного энергодисперсионного детектора Bruker SuperX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурное совершенство пленок

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы и электронограммы на отражение пленок ZnO, полученных при температуре подложки 650°C (тип 1) и 500°C (тип 2) и одинаковых технологических параметрах: плотность разрядного тока $j = 12$ мА/см², давление рабочего газа (кислород) $p = 1.33$ Па, время осаждения $t = 30$ мин, одинаковое расположение подложек в плазме магнетронного разряда, соответствующее значению плавающего потенциала в центре подложки 9–12 В. Средняя толщина пленок $h = 1.6$ мкм (для фиксированного времени распыления 30 мин). Средняя скорость роста пленок ($v = 0.88$ нм/с) от темпера-

туры подложки не зависит. Из рис. 1 видно, что пики при углах 2θ 34.213821°, 72.642968° (тип 1) и 34.568801°, 72.661885° (тип 2) соответствуют отражениям 0002, 0004 от базисной плоскости (0001) ZnO. Дифракционные отражения указывают на то, что пленки ZnO кристаллизуются в гексагональной сингонии со структурным типом вюрцит (JCPDS № 79–0205). Пик при $2\theta = 69.272^\circ$ соответствует отражению 004 от подложки Si(100). Высокая интенсивность пика 0002 ZnO и малая его ширина на половине высоты (FWHM — full width at half maximum) 0.0852° и 0.0692° для пленок типа 1 и 2 соответственно свидетельствуют о высоком структурном совершенстве полученных пленок. Размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле Шеррера, 98 и 120 нм для пленок типа 1 и 2 соответственно.

Достигнутое структурное совершенство пленок ZnO соответствует предельному случаю одноосной текстуры с нулевым углом аксиальной разориентации. На это указывают точечные рефлексы (вместо дужек) на электронограммах и отсутствие других пиков на дифрактограммах, кроме отражений от базисной плоскости (0001) ZnO. Однако сохраняется азимутальная разориентация кристаллитов в пленке, что подтверждается постоянством картины дифракции быстрых электронов на отражение при вращении образца вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки [13]. Представление о форме кристаллитов в пленке можно получить исходя из характера дифракционных рефлексов на электронограммах (рис. 1). Для пленок типа 2 характерны дифракционные рефлексы в виде вертикальных тяжей (рис. 1б). Известно, что узел обратной решетки (дифракционный рефлекс) вытянут вдоль наименьшего периода решетки кристалла [15].

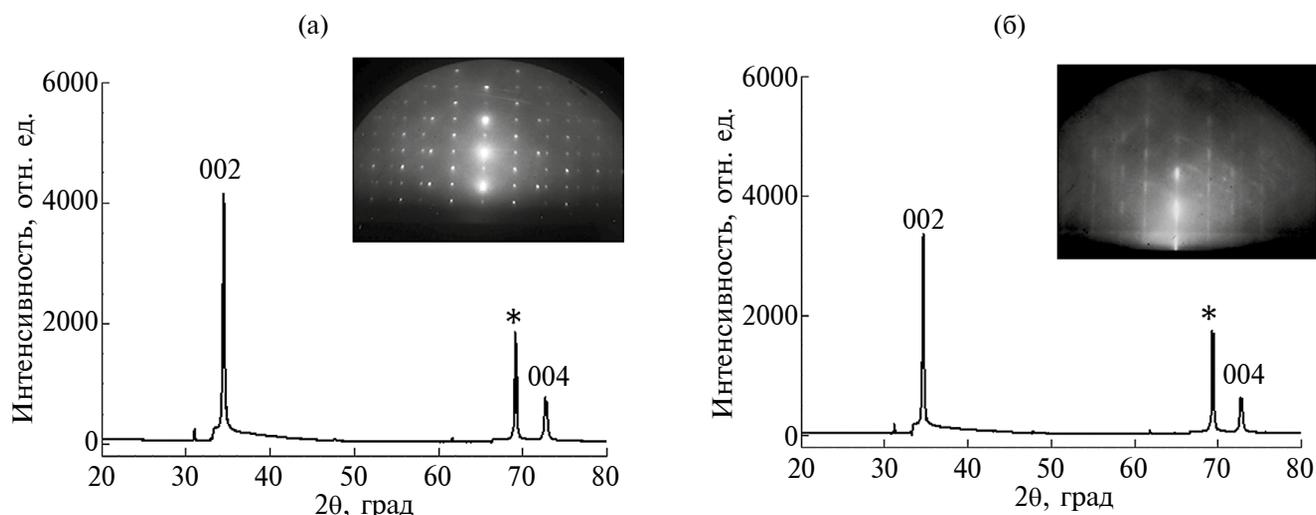


Рис. 1. Дифрактограммы и электронограммы пленок ZnO типа 1 (а) и 2 (б).

Согласно геометрии снятия электронограмм на отражение, таковым является направление, перпендикулярное подложке. Это означает, что кристаллиты пленок типа 2 имеют пластинчатую форму и расположены параллельно подложке. Повышение температуры подложки приводит к постепенному уменьшению тяжей на электронограммах, и в интервале температур подложки 650–800°C наблюдаются точечные рефлексы (рис. 1а), что соответствует переходу пластинчатой формы кристаллитов в столбчатую.

Морфология поверхности пленок

Отличия в форме кристаллитов для пленок типа 1 и 2 отражаются и на морфологии их поверхности. Действительно, поверхность пленок типа 1 (рис. 2а) шероховатая, в то время как поверхность пленок типа 2 более гладкая со структурой типа “пазл” (рис. 2б). По данным АСМ (рис. 2, вставки) были определены среднеквадратичная шероховатость и перепады высот: 5.26, 39.8 нм — для пленок типа 1; 0.9, 26 нм — для пленок типа 2. Малая среднеквадратичная шероховатость 0.9 нм позволяет считать поверхность пленок типа 2 близкой к сверхгладкой. Сравнительно большой перепад высот для них связан с наличием глубоких пор, природа которых не ясна. Для сравнения, постростовая химико-механическая полировка позволяет снижать шероховатость поверхности кристаллов ZnO [16] до 0.23 нм. Однако в этом случае помимо травления вещества со скоростью 0.2 мкм/мин формируется нарушенный приповерхностный слой толщиной 5–11 нм. Также с помощью метода РЭМ были определены поперечные средние размеры зерен в обоих образцах. Для пленок типа 1 средний размер поперечного сечения зерна составил 130 нм, а для пленок типа 2 — 140 нм. Необходимо отметить, что для пленок типа 1 максимальный наблюдаемый размер зерен составлял 380 нм, а для пленок типа 2 — более 480 нм.

Механизм роста

В общем случае процесс формирования тонкой пленки разделяют на три стадии: начальная (стадия образования зародышей), переходная (стадия роста–зарождения) и конечная (стадия роста). Соответственно, рассматривая возникновение ориентации, различают начальную, переходную и конечную ориентацию [17]. Исследование границы пленка–подложка методом высокоразрешающей ПЭМ показывает (рис. 3), что формирование кристаллитов, ориентированных осью *c* перпендикулярно границе, идет на начальной стадии роста пленки: видны параллельные атомные ряды оксида цинка, берущие свое на-

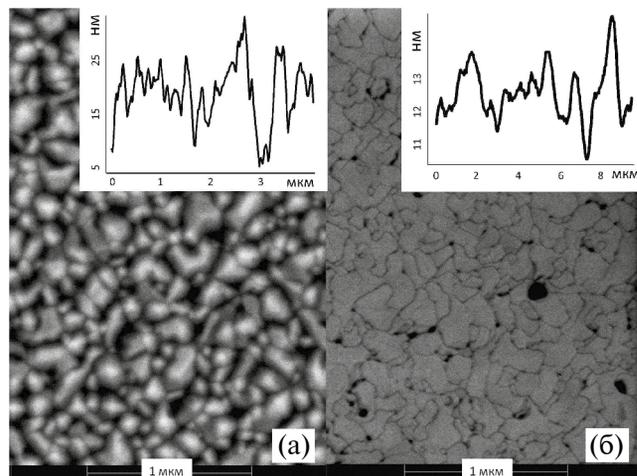


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности пленок ZnO типа 1 (а) и 2 (б), полученные с использованием детектора вторичных электронов и внутрилинзового детектора обратно рассеянных электронов, соответственно.

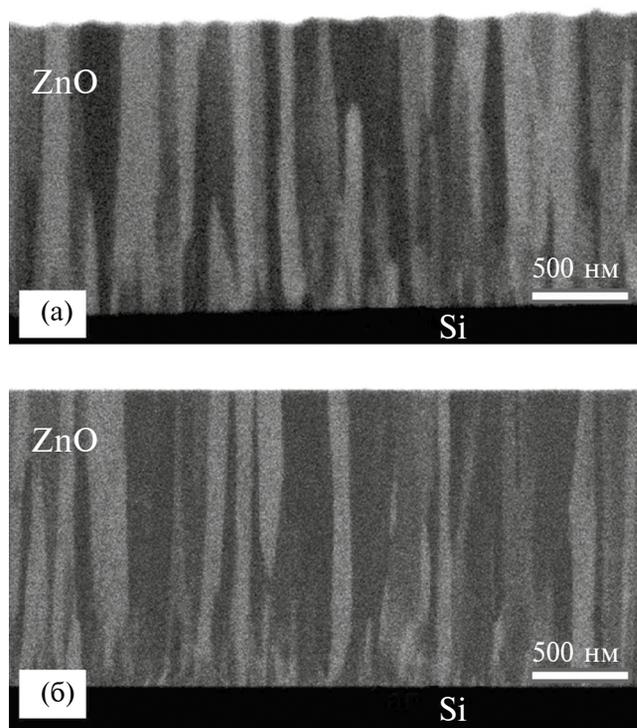


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечного среза пленок ZnO/Si типа 1 (а) и 2 (б).

чало на поверхности аморфной прослойки SiO₂ на подложке Si. Для обеих пленок также характерна (рис. 4) плотная столбчатая структура, свидетельствующая о преимущественно вертикальном росте. Ширина столбчатых структур для пленки типа 1 порядка 100–150 нм, для пленки типа 2 она

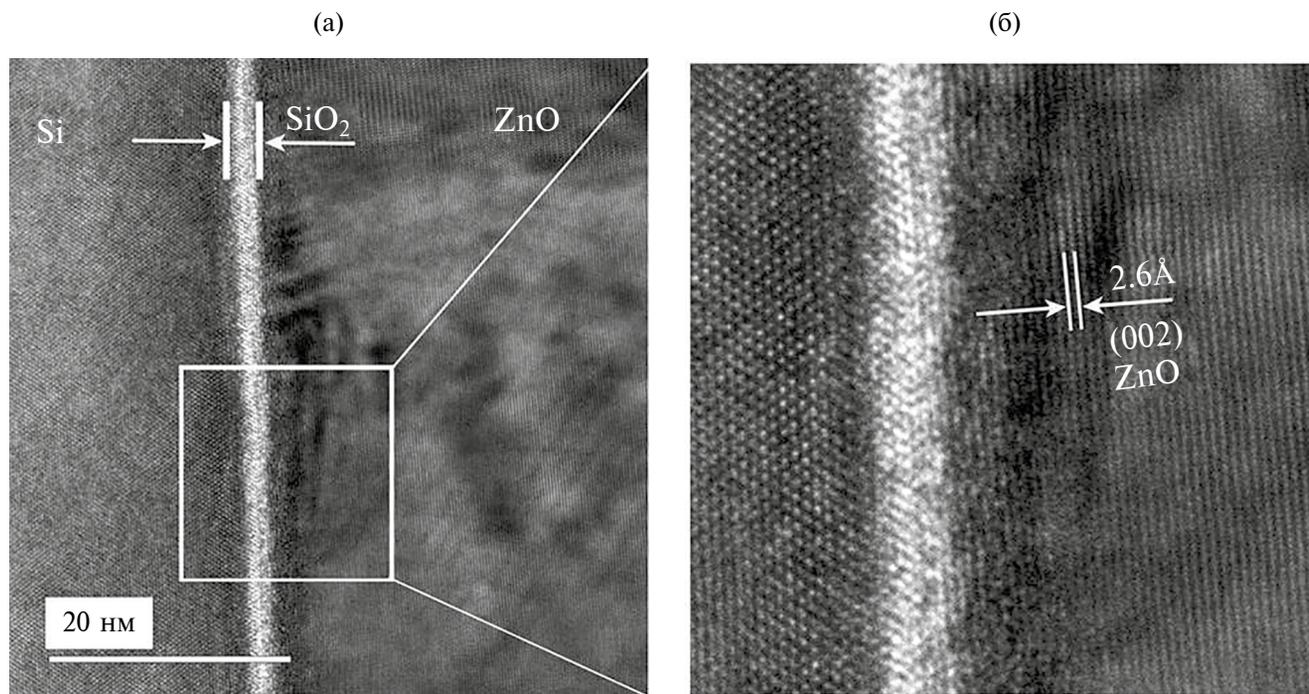


Рис. 4. ПЭМ-изображение границы пленка–подложка ZnO/Si для образца типа 2 (а) и области, отмеченной рамкой, в увеличенном масштабе (б).

достигает 250 нм. Большинство столбиков берут свое начало от границы пленка–подложка и прорастают на всю толщину пленки.

Особенности начальной стадии роста, трансформация формы кристаллитов, шероховатость поверхности пленок с сохранением высокой скорости роста обусловлены вполне конкретным механизмом роста пленки. В рассматриваемом случае держатель подложки не заземлен, в качестве материала маски использован поликор, подложка (SiO₂/Si) диэлектрическая. Поэтому на поверхности подложки при зажигании магнетронного разряда скапливается отрицательный заряд. Его происхождение обусловлено высокими скоростями электронов и их большим рассеянием на частицах плазмы при соударениях по сравнению с положительными ионами. Поверхностный заряд электронов на поверхности подложки компенсируется пространственно распределенным зарядом положительных ионов. Толщина его слоя в прилегающей к подложке области разряда соизмерима с дебаевским радиусом экранирования и составляет ~0.01–0.1 мм. Для выяснения закономерностей механизма формирования пленок вместо подложки помещали зонд, потенциал $U_{пл}$ которого относительно заземленного корпуса измеряли с помощью электростатического вольтметра [13]. Отрицательный заряд подложки оттягивает на себя из плазмы положительные ионы, которые попадают на растовую поверхность

с энергией $eU_{пл}$ и могут участвовать в механизме формирования осадка. Наличие постоянного отрицательного заряда на поверхности подложки аналогично подаче отрицательного потенциала от отдельного источника (потенциал смещения), что дает возможность управлять энергией ионов до сотни эВ.

Ионная бомбардировка оказывает значительное влияние на стехиометрию, размер, форму и ориентацию кристаллитов, внутренние напряжения, дефекты, а также морфологию поверхности и поперечного сечения, что позволяет управлять свойствами получаемых пленок [18, 19]. Особенности формирования пленок интерпретируют на основе преобладающей роли передачи кинетической энергии и импульса бомбардирующих частиц подложке и растущей пленке [19–21].

Оптимальное положение подложки в плазме магнетронного разряда, при котором осаждались пленки типа 1 и 2, соответствует плавающему потенциалу 9–12 В, следовательно, энергия ионов, бомбардирующих растовую поверхность, 9–12 эВ. Отметим, что частицы, распыляемые с поверхности мишени под действием бомбардирующих ионов и оседающие на подложку, являются большей частью нейтральными атомами. Они имеют широкое энергетическое распределение с максимумом энергии несколько электрон-

вольт [22, 23], что ненамного превышает энергию, набираемую ионами рабочего газа в области пространственного заряда.

Существенное ухудшение структурного совершенства пленок ZnO, связанное с незначительным (3–4 мм) перемещением подложки, приводящим к небольшому изменению плавающего потенциала подложки ($\Delta U_{\text{пл}} = 5\text{--}7$ В) относительно оптимального положения (9–12 В) [13], невозможно объяснить энергетическим фактором воздействия ионов на поверхность [19–21]. Другими словами, незначительное удаление или приближение подложки относительно зоны разряда практически не влияет на интенсивность потока и кинетическую энергию частиц, бомбардирующих поверхность роста, и, следовательно, их влиянием нельзя объяснить полученные экспериментальные результаты. Таким образом, хотя эффекты, связанные с бомбардировкой поверхности роста атомами и ионами нельзя полностью исключить, они не являются определяющими при формировании высокотекстурированных пленок ZnO.

Для объяснения полученных результатов важен сам факт зарядки поверхности подложки электронами. На начальном этапе зарядки поверхности подложки электронами и адсорбция на ней атомов кислорода из газовой фазы (кислород — рабочий газ) предшествуют поступлению на ростовую поверхность распыленных с мишени атомов цинка. Электроотрицательные атомы кислорода при адсорбции заряженной поверхностью подложки принимают зарядовое состояние O^- или O^{2-} и образуют двумерный газ заряженных адатомов. Между отдельно взятым ионом кислорода и поверхностью подложки возникает сила электростатического притяжения. Она нормальна к поверхности подложки, и ее потенциал увеличивает энергию связи иона (адатома) с подложкой. Взаимодействие таких ионов приводит к их взаимному отталкиванию. Такие силы параллельны поверхности подложки, их потенциал способствует взаимной координации ионов (адатомов). Таким образом, возникает двумерная кристаллическая решетка, для которой период трансляции зависит от степени зарядки поверхности подложки. Она служит основой для кристаллизации следующих осаждающихся слоев.

Стадия поверхностной диффузии определяет скорость роста совершенной пленки. При превышении некоторого критического значения потока осаждаемых атомов поверхность не в состоянии “употребить” все поступающее вещество, и структура пленки начинает ухудшаться. В случае зарядки растущей поверхности силы, действующие

тангенциально поверхности и присутствующие между заряженными адатомами, приводят почти к мгновенному упорядочению вещества на поверхности и способствуют формированию пленок со “стелющейся” микроструктурой (рис. 2б). Этим объясняется формирование высокоориентированных пленок ZnO при высоких скоростях роста (до 7 нм/с). Следует отметить, что и в этом случае должны быть ограничения на скорость роста, однако они носят чисто технический характер (разрушение мишени при больших плотностях разрядного тока [13]).

Как указано выше, переход от пластинчатой формы кристаллитов к столбчатой происходит монотонно с увеличением температуры подложки от 500 до 650°C в достаточно широком интервале температур $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ (рис. 1). При относительно низкой температуре подложки (500°C) реализуется двумерно-слоевой механизм роста пленки благодаря зарядке атомов на поверхности и их взаимной координации. С увеличением температуры подложки возрастает интенсивность поверхностной диффузии адатомов. Это, с одной стороны, снижает тенденцию двумерной координации заряженных адатомов, а с другой, обуславливает образование объемных зародышей.

Таким образом, физический механизм монотонного перехода от двумерного роста к трехмерному определяется балансом между электростатической координацией адатомов и температурным фактором, приводящим к “плавлению” двумерной решетки адатомов. Переход от двумерного роста к трехмерному косвенно подтверждается разницей в морфологии поверхности пленок типа 1 и 2 (рис. 2), если исходить из того, что она отражает действительный процесс кристаллизации, прерванный остановкой процесса осаждения пленки на конечной стадии роста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние температуры аморфных подложек SiO_2/Si на процессы формирования высокоориентированных пленок ZnO(0001) методом магнетронного осаждения при потенциале подложки 9–12 В. Показано, что при температуре подложки 500°C формируются пленки с пластинчатой формой кристаллитов и низкой шероховатостью поверхности (0.9 нм). При повышении температуры до 650° — со столбчатой формой кристаллитов и развитой поверхностью (шероховатость поверхности 5.26 нм). Такой монотонный характер трансформации формы кристаллитов объясняется механизмом перехода от двумерного роста к трехмерному,

основанным на совместном влиянии потенциала подложки в плазме магнетронного разряда и ее температуры.

В последнее время интенсивно развивается направление, связанное с разработкой нового класса устройств на основе поверхностных акустических волн, в которых структура типа ZnO/SiO₂/Si определяет их функционирование [24, 25]. Ухудшение пьезоакустических свойств пленок ZnO из-за рассеяния звука на поверхностных неоднородностях, а также наличие переходного слоя между подложкой и остальным объемом пленки, не обладающего пьезоактивными свойствами, являются основными факторами, препятствующими созданию высокоэффективных пьезоустройств. Полученные результаты (сверхгладкая поверхность пленок, отсутствие текстуры зарождения на границе подложка–пленка) могут быть использованы для создания таких устройств с улучшенными характеристиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП КККиФ “Структурная диагностика материалов” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения № 075-15-2024-637 от 28.06.2024 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Morkoç H. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. № 4. P. 041301.
<https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Borysiewicz M. A. // *Crystals*. 2019. V. 9. P. 505.
<https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. // *Materials*. 2014. V. 7. № 4. P. 2833.
<https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Hu Y.-H., Chen Y.-C., Xu H.-J., Gao H., Jiang W.-H., Hu F., Wang Y.-X. // *Engineering*. 2010. V. 2. № 12. P. 973.
<https://doi.org/10.4236/eng.2010.212124>
- Bach L. G., Nguyen N. G., Ho V. T. // *Int. J. Photoen.* 2016. V. 2016. P. 1217576.
<https://doi.org/10.1155/2016/1217576>
- Romero R., Leinen D., Dalchiele E. A., Ramos-Barrado J. R., Martin, F. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 515. № 4. P. 1942.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.152>
- Martin P. M., Good M. S., Johnston J. W., Posakony G. J., Bond L. J., Crawford S. L. // *Thin Solid Films*. 2000. V. 379. № 1–2. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01339-0](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01339-0)
- Peaverini L., Ziegler E., Bigault T., Kozhevnikov I. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 045445.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045445>
- Gupta I., Mohanty B. C. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 33136.
<https://doi.org/10.1038/srep33136>
- Пицелко Н. С., Водкайло Е. Г., Томаев В. В., Клименков Б. Д., Кошевой В. Л., Белорус А. О. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 100.
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5649>
- Vamsi K. K., Dutta V., Paulson P. D. // *Thin Solid Films*. 2003. V. 444. № 1–2. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(03\)00916-7](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(03)00916-7)
- Уразалиев У. С., Иванов Р. Д., Галкин Б. Д. // *Электронная техника*. 1970. Сер. 3. Вып. 3. С. 116.
- Исмаилов А. М., Эмирасланова Л. Л., Рабаданов М. Х., Рабаданов М. Р., Алиев И. Ш. // *Письма в ЖТФ*. 2018. Т. 44. Вып. 12. С. 52.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46291.16792>
- Larbah Y., Adnane M., Sahraoui T. // *Mater. Sci.—Poland*. 2015. V. 33. № 3. P. 491.
<https://doi.org/10.1515/msp-2015-0062>
- Горелик Х. П., Хови А., Пэшли Д., Уэлан М. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. Москва: Мир, 1968. 574 с.
- Shcherbachev K. D., Voronova M. I. // *Mater. Electronics Engin.* 2022. V. 25. № 1. P. 92.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-92-102>
- Александров Л. Н. *Полупроводниковые пленки для микроэлектроники*. Новосибирск: Наука, 1977. 248 с.
- Соловьев А. А., Захаров А. Н., Работкин С. В., Оскомов К. В., Сочугов Н. С. // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 2. С. 58.
<http://apelve.com/f/38/93/2-2009.pdf>
- Лютович А. С. *Ионно-активированная кристаллизация пленок*. Ташкент: Фан, 1982. 148 с.
- Mattox D. M. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1989. V. 7. № 3. P. 1105.
<https://doi.org/10.1116/1.576238>
- Pentti N., Kapran A., Hama N., Martin Č., Zdeněk H., Henrik P., Daniel L. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2024. V. 42. № 2. P. 023006.
<https://doi.org/10.1116/6.0003408>
- Бериш Р., Виттмак К. *Распыление под действием бомбардировки частицами. Характеристики распыленных частиц, применения в технике*. Вып. III. / Ред. Бериш Р., Виттмак К. Москва: Мир, 1998. 551 с.
- Данилин Б. С., Сырчин В. К. *Магнетронные распылительные системы*. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
- Debbyuti M., Sourav B. // *Phys., Mater., Appl.* 2022. V. 22. № 830. P. 38.
<https://doi.org/10.3390/s22030820>
- Xianglian L., Xuan C., Ziwei Y., He X., Chuanyu Z., Xueyong W. // *Sens. Diagn.* 2023. V. 2. P. 507.
<https://doi.org/10.1039/d2sd00203e>

Formation of Ultra-Smooth Highly Orientated ZnO Films on Amorphous Surface (SiO₂/Si) by Magnetron Sputtering

A. M. Ismailov¹, T. A. Guidalaeva¹, A. E. Muslimov^{2,*}, Yu. V. Grigoriev², V. M. Kanevsky²

¹*Dagestan State University, Makhachkala, 367003 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 119333 Russia*

**E-mail: amuslimov@mail.ru*

The influence of temperature of amorphous SiO₂/Si substrates on the formation of ultra-smooth highly oriented ZnO(0001) films by direct current magnetron sputtering has been studied. It has been shown that ZnO films obtained at a substrate temperature of 500°C have a lamellar shape of crystallites regardless of the growth rate in the range 1–7 nm/s. This feature of the crystallite morphology is associated with the minimum root-mean-square surface roughness of 0.9 nm for traditional high-speed deposition methods. The ultra-smooth surface of the films and the lamellar shape of the ZnO crystallites are mainly due to the two-dimensional mechanism of film formation under conditions of charging the growing surface in the magnetron discharge plasma.

Keywords: zinc oxide, magnetron sputtering, smooth films, film growth mechanism, substrate charging.

УДК 537.311.4: 538.915: 538.971

ОСОБЕННОСТИ ОМИЧЕСКОГО КОНТАКТА С ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫМ НАНОСЛОЕМ p -GaAs

© 2024 г. В. М. Микушкин^{а, *}, Е. А. Маркова^а, Д. А. Новиков^а

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 06.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Исследованы свойства металлического контакта со слоем p -GaAs толщиной ~ 8 нм, индуцированным низкоэнергетическими ионами Ag^+ на пластине n -GaAs в результате конверсии типа проводимости ($n \rightarrow p$). Металл наносили по стандартной технологии на поверхность полупроводника p -GaAs со слоем естественного оксида, частично восстановившимся при перемещении образца в напылительную установку. Для предотвращения металлизации нанослой контакт не отжигали. Поэтому на границе раздела возник барьер Шоттки и сохранялся остаточный оксидный слой. Тем не менее, вольт-амперные характеристики показали, что сформированный контакт является преимущественно омическим. Установлено, что высокая концентрация ионно-индуцированных дефектов радикально уменьшает ширину барьера Шоттки и обеспечивает туннелирование дырок и электронов валентной зоны полупроводника сквозь барьер в прямом и обратном направлениях соответственно. Показано, что ионная бомбардировка поверхности полупроводника p -GaAs позволяет получать омический контакт с любым металлом без отжига. Сделан вывод о том, что ионно-стимулированная модификация полупроводника и исключение отжига позволяют получать туннельный омический контакт с предельно тонким (~ 10 нм) нанослоем полупроводника p -GaAs, покрытым остаточным слоем естественного оксида.

Ключевые слова: ионное облучение, модификация поверхности, пучок ионов Ag^+ , омический контакт, p -GaAs, барьер Шоттки, вольт-амперная характеристика, длина волны де-Бройля, туннелирование электронов, туннелирование дырок.

DOI: 10.31857/S1028096024100036, EDN: SHPRXP

ВВЕДЕНИЕ

Известные технологии формирования омических контактов полупроводниковых систем включают отжиг, который необходим для стимулирования диффузии и создания промежуточного слоя, удовлетворяющего условиям формирования омического контакта [1, 2]. Однако при создании приборов с использованием тонких слоев полупроводника отжиг приводит к их металлизации, а исключение отжига ключевым образом влияет на основные характеристики приборов из-за формирования в контактах барьера Шоттки [1]. К числу новых объектов размером от единиц

до десятков нанометров, к которым невозможно применить стандартные технологии формирования омических контактов с отжигом, относится планарный p - n -переход, образуемый на поверхности n -GaAs низкоэнергетическими ионами Ag^+ вследствие ионно-индуцированной конверсии типа проводимости ($n \rightarrow p$) приповерхностного слоя [3]. Изменение типа проводимости происходит под действием ионов в результате преимущественного распыления атомов мышьяка, обогащения облученного слоя галлием и образования положительно заряженных центров замещения позиции мышьяка галлием (Ga antisite defect) [4]. Аналогичную конверсию проводимости наблю-

дали и при облучении *n*-GaAs низкоэнергетическими ионами азота [5]. Толщина образуемого *p*-слоя составляет около 10 нм при энергии ионов 2.5–3.0 кэВ. При увеличении энергии толщина слоя увеличивается. Модифицированный слой на подложке *n*-типа, образует *p–n*-переход. Металлические контакты, нанесенные на ионно-индуцированный *p–n*-переход для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ), не отжигали из-за неизбежной металлизации тонкого *p*-слоя. Тем не менее, темновые ВАХ образцов обнаружили диодный эффект [6]. Анализ ВАХ показал, что наблюдаемый диодный эффект обусловлен сформированным *p–n*-переходом, а не контактами, содержащими барьеры Шоттки из-за отсутствия отжига [6]. Однако причины, по которым нестандартные контакты несут омический характер, оставались неясными.

Целью настоящей работы было выяснение механизма токопрохождения через контакт с нанослоем *p*-GaAs и оценка возможности получения омического контакта с нанослоями полупроводников *p*-типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследование ВАХ ионно-индуцированной наносистемы с *p–n*-переходом, с неотожженными контактами было описано в работе [6]. Для независимого изложения настоящего исследования приведем основные сведения об этом эксперименте. Для создания *p–n*-перехода пластину *n*-GaAs ($n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) облучили пучком ионов Ar^+ с энергией $E_i = 2500 \text{ эВ}$ и флуенсом $Q \sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в сверхвысоком вакууме ($\sim 5 \times 10^{-10}$ Торр) электронного спектрометра Leybold-AG. Флуенс пучка был достаточен для удаления слоя естественного оксида и модификации приповерхностного слоя полупроводника толщиной d . В работе [6] было показано, что слой толщиной d приобретает проводимость *p*-типа, и, таким образом, формирует *p–n*-переход. Иллюстрация процесса получения системы с *p–n*-переходом ионной бомбардировкой и распределение (профиль) концентрации точечных дефектов в ионно-модифицированном слое приведены на рис. 1а и 1б соответственно.

Время, необходимое для перемещения полученной системы в напылительную установку, было достаточным для восстановления оксидного слоя. Поэтому перед нанесением металлических контактов в высоковакуумной камере установки ($\sim 5 \times 10^{-7}$ Торр) образцы подвергли химическому травлению и промывке, после чего переместили в камеру в течение нескольких минут, за которые

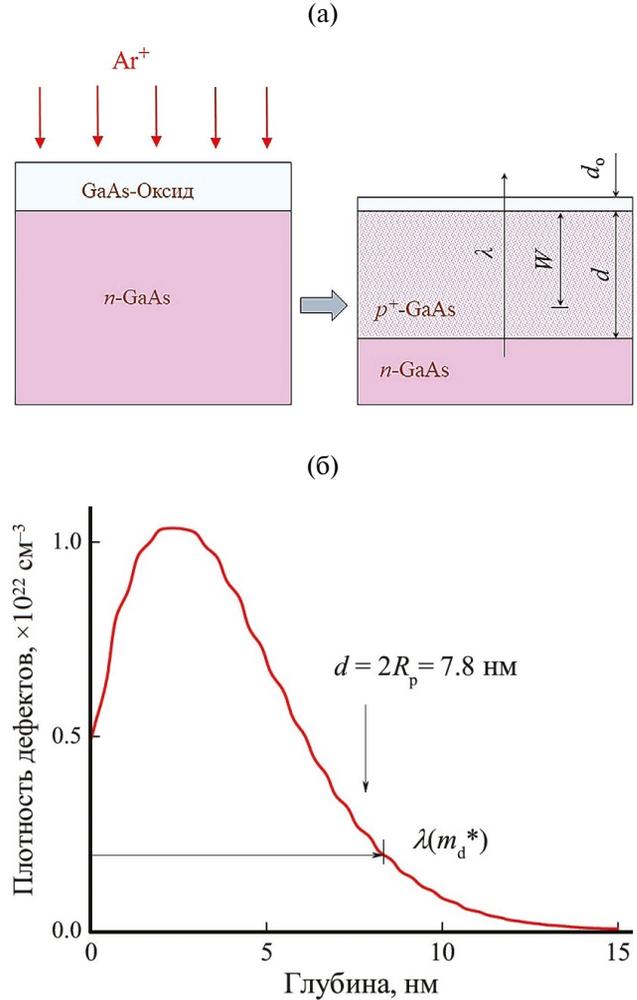


Рис. 1. Схема формирования *p–n* перехода на поверхности пластины *n*-GaAs под действием пучка ионов Ar^+ (а). Здесь λ — длина волны де Бройля электрона вершины валентной зоны; W — ширина барьера Шоттки; d_0 — толщина частично восстановившегося слоя естественного оксида; d — толщина ионно-модифицированного слоя. Профиль распределения точечных дефектов, образующийся при бомбардировке GaAs ионами Ar^+ с энергией $E_i = 2500 \text{ эВ}$ и флуенсом $Q \sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б). Толщина ионно-модифицированного слоя $d = 2R_p \sim 8 \text{ нм}$, где проекционная глубина R_p соответствует максимуму плотности имплантированных ионов.

оксидный слой восстановился лишь частично. Это позволило уменьшить толщину слоя естественного оксида с обычных 2–3 нм [7–9] до $d_0 = 0.5 \text{ нм}$ [8]. Контакты наносили на лицевую (AgMn–Ni–Au) и обратную (AuGe–Ni–Au) стороны образцов по известной технологии [10]. Для предотвращения металлизации тонкого *p*-слоя образцы не отжигали. Поэтому полученные контакты, формально, не были омическими, а представляли собой контакты Шоттки. Тем не менее темновые ВАХ опытных образцов с

неотожженными контактами обнаружили диодный эффект, при котором отношение прямого тока к обратному достигало трех порядков в области напряжений до 0.7 В, превышающей рабочую область обычных Шоттки диодов. В то же время прямая и обратная ветви ВАХ контрольного образца были симметричны и линейны при напряжении более 0.1 В. Эти факты свидетельствовали о преимущественно омическом характере контактов и обусловленности диодного эффекта сформированным $p-n$ -переходом, а не контактами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нанесении металлического контакта AgMn–Ni–Au на p -GaAs без отжига формируется барьер Шоттки, высота которого определяется разностью работы выхода металла (ϕ_m (Mn) = 3.76–3.95 эВ) и энергии сродства к электрону полупроводника (χ_s (GaAs) = 4.07 эВ [1, 11]): $\Delta\phi_{ms} = \phi_m - \chi_s = - (0.1-0.3)$ эВ. Из-за остаточного оксидного слоя и высокой плотности поверхностных состояний высота барьера Шоттки может достигать еще большего значения $\Delta\phi_{ms} = 0.5$ эВ [1], которое и было использовано в анализе.

Омический характер контактов, рассматриваемых в настоящей работе, может быть объяснен туннелированием носителей тока сквозь барьер Шоттки. Этот процесс особенно важен для контакта на p -нанослое из-за недопустимости его отжига, поскольку контакт на толстой n -пластине может быть приготовлен заранее по стандартной технологии. Рассмотрим механизм туннелирования носителей тока сквозь барьер Шоттки на p -слое. Его энергетическая диаграмма схематически показана на рис. 2 в исходном состоянии и при подаче обратного напряжения на широкий и узкий барьеры. В случае обычного широкого барьера (рис. 2а, 2б) реализуется диод Шоттки на полупроводнике p -типа. При прямом включении (отрицательный потенциал на металле) барьер уменьшается, и дырочный ток экспоненциально возрастает. При обратном включении (рис. 2б, положительный потенциал на металле) высота и ширина барьера увеличиваются, и незначительный обратный ток определяется низкой концентрацией неосновных носителей. Соответствующая ВАХ схематически показана справа от диаграммы. В то же время, прямое и обратное направления для $p-n$ -перехода прямо противоположны: прямое соответствует положительному потенциалу на металлическом контакте, а обратное — отрицательному. Поэтому можно сделать однозначный вывод о том, диодный эффект, который наблюдали в работе [6], обусловлен $p-n$ -переходом, а не контактом, так как экспонен-

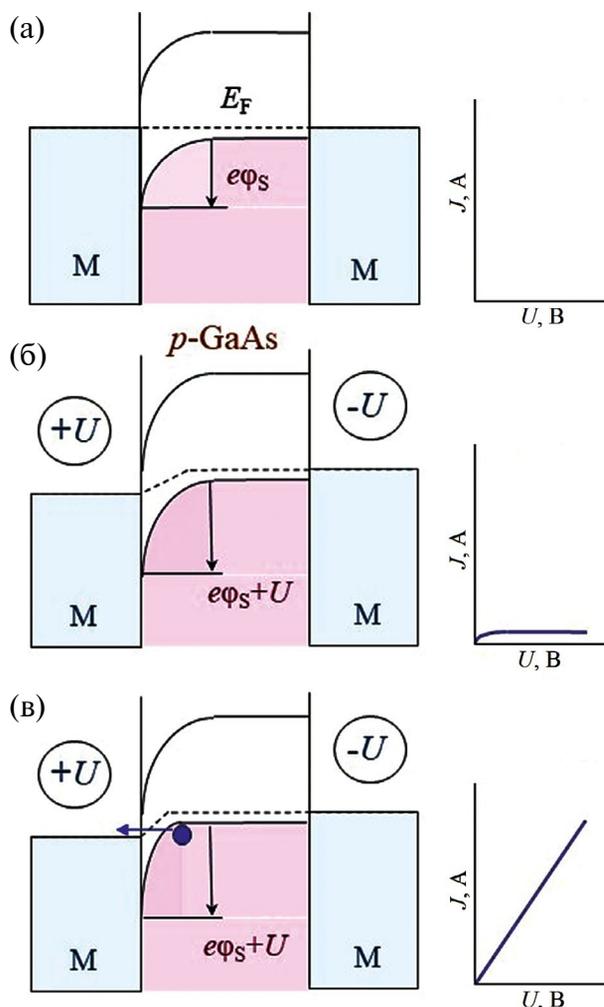


Рис. 2. Слева — энергетическая диаграмма широкого (а, б) и узкого (в) барьеров Шоттки на p -GaAs в исходном состоянии (а) и при подаче обратного напряжения (б, в); металлический контакт справа — омический. Справа — схематичное изображение соответствующих ВАХ.

циальный рост тока наблюдали при включении, которое является прямым для $p-n$ -перехода, а не контакта Шоттки. Следовательно, нанесённые контакты были преимущественно омическими.

Рассматриваемый барьер становится прозрачным, а контакт омическим, если его ширина мала по сравнению с длиной волны де Бройля дырок и электронов вершины валентной зоны (ВЗ) полупроводника. Рис. 2в иллюстрирует туннелирование электрона валентной зоны, которому соответствует линейная ВАХ. Аналогично сквозь узкий барьер туннелируют дырки, но при прямом включении (отрицательный потенциал на металле). Таким образом, туннельное прохождение тока сквозь барьер в прямом и обратном направлениях обеспечивают дырки и электроны полупроводни-

ка соответственно. Поэтому при выбранной для анализа максимально возможной высоте барьера Шоттки условия туннелирования сквозь контакт с любым металлом на полупроводнике p -типа определяются свойствами носителей тока полупроводника, а не металла. На рис. 1а схематически показаны необходимые для туннелирования носителей тока соотношения между толщиной ионно-модифицированного слоя d , шириной барьера Шоттки W , длиной волны де Бройля электрона вершины валентной зоны и толщиной частично восстановившегося слоя естественного оксида d_o : $\lambda > W + d_o$, $d > W$. Для ответа на вопрос о туннельном характере контактов в анализируемом эксперименте необходимо определить действительные величины указанных параметров.

В работе [4] было показано, что толщина ионно-модифицированного p -слоя равна полной ширине на половине высоты максимума ($FWHM$) распределения (профиля) концентрации имплантированных ионов аргона $d \sim FWHM \sim 2R_p \sim 8$ нм, где R_p — проекционная глубина, соответствующая максимальной концентрации имплантированных ионов и рассчитанная с помощью программы TRIM [12]. На рис. 1б показан профиль распределения пар точечных дефектов, междоузельных атомов и вакансий, образующихся при бомбардировке GaAs ионами Ar^+ с энергией $E_i = 2500$ эВ и флуенсом $Q \sim 1 \times 10^{14}$ см $^{-2}$. Профиль дефектов также рассчитан с помощью программы TRIM. Видно, что на глубине d плотность дефектов падает на половину порядка.

Полную ширину барьера W и зависимость величины потенциала V от глубины его проникновения x (профиль барьера) можно рассчитать по известным формулам [13]:

$$\begin{aligned} W &= (2\varepsilon_s \varepsilon_0 \Delta\varphi_{ms} / qN_D)^{1/2}, \\ V(x) &= qN_D(W-x)^2 / 2\varepsilon_s \varepsilon_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где q — заряд носителя тока; x — расстояние от границы раздела сред; N_D — плотность зарядов (для легированного полупроводника — плотность ионизованных акцепторов); ε_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника; ε_0 — диэлектрическая постоянная; $\Delta\varphi_{ms} = \varphi_m - \chi_s$ — разность между работой выхода металла и энергией сродства к электрону полупроводника, определяющая высоту барьера Шоттки. При $x = W$ электрическое поле в полупроводнике равно нулю.

В легированном полупроводнике p -типа ширина барьера W (или глубина проникновения электрического поля в полупроводник) определяется плотностью акцепторов N_D , которые при комнат-

ной температуре заряжены. В радиационно-модифицированном полупроводнике GaAs ширина W задается плотностью положительно заряженных дефектов N_s [4, 14–17], которая на порядки превосходит плотность легирующей примеси исходной пластины. Приведенный на рис. 1б профиль плотности точечных дефектов для флуенса $Q \sim 1 \times 10^{14}$ см $^{-2}$ указывает на их исключительно высокую плотность (1×10^{22} см $^{-3}$), сопоставимую с атомной плотностью GaAs (4.42×10^{22} см $^{-3}$). В эксперименте при более высоком флуенсе [6] ($Q \sim 1 \times 10^{15}$ см $^{-2}$) расчет с помощью TRIM дает полную аморфизацию материала. Однако следует заметить, что в TRIM при большем флуенсе не учтено перекрытие ионных каскадов, которое усиливает рекомбинацию френкелевских пар. И действительно, в исследовании резерфордовского рассеяния на GaAs, облученном ионами N^+ с энергией 250 кэВ, было установлено насыщение степени аморфизации на уровне $\sim 50\%$ [18]. Поэтому для оценки плотности дефектов, усредненной по модифицированному слою ($N_s \sim 1 \times 10^{22}$ см $^{-3}$), был использован профиль плотности дефектов, соответствующий пятидесятипроцентной степени аморфизации материала. При большей аморфизации барьер Шоттки может быть только уже. В соответствии с формулами (1) оценка сверху для ширины барьера Шоттки на модифицированном p -слое дает $W = 0.3$ нм. Столь малая величина, сопоставимая с межатомным расстоянием, по-видимому, выходит за область применимости формул (1). Но она определяет ширину барьера, которая с запасом удовлетворяет условию омичности контакта ($\lambda > W$), рассмотренному ниже.

Для оценки длины волны де Бройля (λ) дырок и электронов полупроводника, обеспечивающих туннельный ток в прямом и обратном направлениях соответственно, была использована классическая формула:

$$\lambda = h/p = h/(2m^*E)^{1/2}, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка; p , m^* и E — импульс, эффективная масса и кинетическая энергия частицы. Эффективные массы дырок и электронов валентной зоны считали равными, поскольку они определяются одной дисперсионной кривой вблизи точки Γ зоны Бриллюэна. Учитывая высокую степень аморфизации ионно-модифицированного слоя, за эффективную массу дырок и электронов валентной зоны принимали массу плотности состояний, которая близка к эффективной массе тяжелых дырок: $m_d^* = (m_H^{*3/2} + m_h^{*3/2})^{2/3} = 0.53m_0 \sim m_H$ [19], где m_0 , $m_H = 0.51m_0$ и $m_h = 0.081m_0$ — эффективные массы свободного электрона, тяже-

лой и легкой дырок в GaAs соответственно. Вклад легких частиц незначителен из-за их малой плотности состояний. Расчет энергетического распределения дырок [20] показывает, что их средняя кинетическая энергия не превышает $E_H = 0.1$ эВ, а соответствующая длина волны составляет $\lambda_H = 8$ нм. Кинетическая энергия электронов валентной зоны (E_e), участвующих в туннелировании, зависит от напряжения на контакте при обратном включении: чем больше напряжение, тем более глубокие состояния вовлекаются в процесс туннелирования в более высокой и узкой части барьера. Учитывая максимальную высоту барьера ($V = -0.5$ эВ), кинетическая энергия туннелирующих электронов может достигать величины $E_e = 0.5$ эВ. Усредненная длина волны де Бройля туннелирующих электронов равна $\lambda(m_e^*) = 3$ нм. Свойства контакта определяет длина волны электронов валентной зоны $\lambda(m_e^*) = 3$ нм, как меньшая из длин носителей тока. Контакт оказывается преимущественно омическим, поскольку длина волны электрона с большим запасом превосходит оценку суммарной ширины барьера Шоттки и остаточного оксидного слоя ($W + d_o = 0.3 + 0.5 = 0.8$ нм).

Металлический контакт со слоем полупроводника p -GaAs может быть омическим и при значительно меньшей плотности радиационно-индуцированных дефектов и, соответственно, меньших дозах облучения. На рис. 3 показан расчетный профиль барьера Шоттки на ионно-модифицированном слое p -GaAs, по ширине равный всему радиационно-модифицированному слою полупроводника $W = 2R_p \sim 8$ нм. Такая ширина барьера соответствует плотности дефектов $N_s = 0.7 \times 10^{19}$ см⁻³, которая достигается при небольшом флуенсе $Q \sim 1.5 \times 10^{11}$ см⁻² ионов Ag⁺ с энергией 2500 эВ. Несмотря на малый флуенс, плотность дефектов $N_s \sim 10^{19}$ см⁻³ на порядок и более превосходит уровень легирования ($10^{17} - 10^{18}$ см⁻³) коммерческих пластин, что соответствует типу сильно легированных полупроводников. С учетом положительного заряда дефектов GaAs, модифицированного ионами Ag⁺ [4], даже их относительно малая плотность ($N_s \sim 10^{19}$ см⁻³) задает p -тип проводимости ионно-модифицированного слоя. На рис. 3 профиль барьера сравнен с длиной волны де Бройля дырок ($\lambda_H \sim 8$ нм) и электронов валентной зоны ($\lambda_e \sim 3$ нм). Длины волн де-Бройля соответствуют длинам стрелок. Видно, что длина волны дырок равна полной ширине барьера, а электроны могут эффективно проходить сквозь барьер на половине его высоты. Следовательно, металлический контакт со слоем радиационно-модифицированного

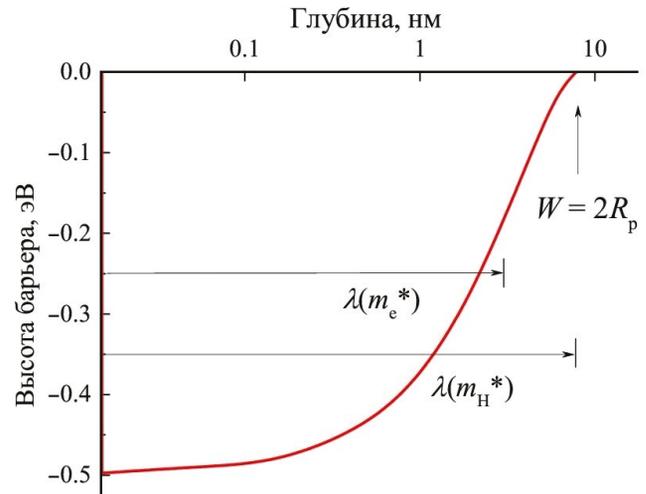


Рис. 3. Профиль барьера Шоттки на ионно-модифицированном слое p -GaAs в сравнении с длиной волны де Бройля (стрелки) дырок ($\lambda_H \sim 8$ нм) и электронов валентной зоны ($\lambda_e \sim 3$ нм). Полная ширина барьера $W = d = 2R_p \sim 8$ нм, плотность дефектов $N_s = 0.7 \times 10^{19}$ см⁻³. Напряжение на контакте $U = 0$.

полупроводника p -GaAs становится омическим при относительно невысокой плотности дефектов $N_s \sim 10^{19}$ см⁻³, достигаемой при очень малых дозах ионов Ag⁺ низких энергий.

Таким образом, ток сквозь барьер на полупроводнике p -типа в обоих направлениях формируют дырки и электроны полупроводника с относительно длинной волной де Бройля в области вершины валентной зоны. Барьер Шоттки, сформированный любым металлом на ионно-индуцированном нанослое p -GaAs, оказывается прозрачным в обоих направлениях вследствие его исключительно малой ширины, обусловленной относительно высокой плотностью дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный в настоящей работе анализ позволил объяснить ранее наблюдавшийся квазиомический характер металлического контакта на ионно-индуцированном p -нанослое p - n -перехода, полученном на n -GaAs пластине облучением низкоэнергетическими ионами Ag⁺. Особенностью формирования контакта было исключение отжига, что позволило избежать металлизации предельно тонкого p -слоя, но привело к формированию барьера Шоттки и сохранению остаточного слоя естественного оксида. Однако высокая концентрация дефектов ионно-индуцированного p -слоя обусловила исключительно малую ширину барьера Шоттки и его прозрачность для дырок и электронов валентной зоны полупроводника,

обеспечивающих ток с линейной ВАХ в прямом и обратном направлениях. Таким образом, в работе установлена возможность “холодного” формирования омического контакта с предельно тонкими слоями полупроводников *p*-типа с помощью ионной бомбардировки. Показано, что для формирования омического контакта с *p*-GaAs требуется относительно малая доза (10^{11} – 10^{12} см⁻²) облучения низкоэнергетическими ионами Ar⁺. Преимуществом такого подхода является возможность формирования омического контакта на полупроводнике с остаточным слоем естественного оксида, который возникает в большинстве технологий нанесения металлических контактов, но не может быть устранен отжигом в случае систем с тонкими слоями. Привлекательность способа получения ионно-индуцированной *p*–*n* структуры с описанными контактами обусловлена тем, что такая структура может быть создана в сверхчистых вакуумных условиях без использования “мокрой” литографии и дорогостоящей гермозоны. Латеральные размеры элементов поверхностной структуры, определяются диаметром ионного пучка.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baca A.G., Ashby C.I.H.* Ohmic contacts. // *Fabrication of GaAs Devices*. London, UK: IET, 2005. P. 179.
2. *Blank T.V., Gol'dberg Yu.A.* // *Semiconductors*. 2007. V. 41. P. 1263.
<https://doi.org/10.1134/S1063782607110012>
3. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Nikonov S.Yu., Solonitsyna A.P., Marchenko D.E.* // *EPL*. 2018. V. 122. P. 27002.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/122/27002>
4. *Mikoushkin V.M., Makarevskaya E.A., Brzhezinskaya M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 539. P. 148273.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148273>
5. *Mikoushkin V.M., Makarevskaya E.A., Marchenko D.E.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 577. P. 151909.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151909>
6. *Макаревская Е.А., Новиков Д.А., Микушкин В.М., Калиновский В.С., Контрош Е.В., Толкачев И.А., Прудченко К.К.* // *Поверхность: Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.* 2022. Т. 10. С. 81.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022100107>
7. *Surdu-Bob C.C., Saied S.O., Sullivan J.L.* // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 183. P. 126.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00583-9)
8. *Feng L., Zhang L., Liu H., Gao X., Miao Z., Cheng H.C., Wang L., Niu S.* Characterization study of native oxides on GaAs(100) surface by XPS. // *Proc. SPIE. Fifth International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging, Beijing, China*. 2013. V. 8912. P. 89120N.
<https://doi.org/10.1117/12.2033679>
9. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Makarevskaya E.A., Solonitsyna A.P., Marchenko D.E.* // *Semiconductors*. 2018. V. 52. P. 2057.
<https://doi.org/10.1134/S1063782618160194>
10. *Малевская А.В., Калиновский В.С., Ильинская Н.Д., Малевский Д.А., Контрош Е.В., Шварц М.З., Андреев В.М.* // *ЖТФ*. 2018. Т. 88. P. 1211.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.08.46311.2591>
11. *Haynes W.M.* // *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th ed. London: CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2014. 2704 p.
<https://doi.org/10.1201/b17118>
12. *Ziegler J.F., Manoyan J.M.* // *Nucl. Instr. Meth. B*. 1988. V. 35. P. 215.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90273-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90273-X)
13. *Streetman B.G., Banerjee S.K.* Junctions. // *Solid State Electronic Devices*. 6th ed., Upper Saddle River, New York: Prentice-Hall, 2006. P. 154.
14. *Swaminathan V.* // *Bull. Mater. Sci.* 1982. V. 4. P. 403.
<https://doi.org/10.1007/BF02748739>
15. *Puska M.J.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989. V. 1. P. 7347.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/40/010>
16. *Kuriyama K., Yokoyama K., Tomizawa K., Takeuchi T., Takahashi H.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. P. 843.
<https://doi.org/10.1063/1.107763>
17. *Hurle D.T.J.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 121301.
<https://doi.org/10.1063/1.3386412>
18. *Соболев Н.А., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю., Калядин А.Е., Карабешкин К.В., Микушкин В.М., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Шек Е.И., Шерстнев Е.В., Шмидт Н.М.* // *Письма ЖТФ*. 2018. Т. 44. С. 44.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46326.17139>
19. *Kittel C.* // *Introduction to solid state physics* (8th ed.). New Jersey: Wiley, 2013. P. 680.
[https://kittel.pdf\(elte.hu\)](https://kittel.pdf(elte.hu))
20. *Sze S.M.* *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley&Sons. 1981. P. 815.
<https://doi.org/10.1002/0470068329>

Features of Ohmic Contact with an Ion-Induced *p*-GaAs nanolayer

V. M. Mikoushkin^{1,*}, E. A. Markova¹, D. A. Novikov¹

¹*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

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

The properties of a metal contact with a *p*-GaAs layer ~8 nm thick induced by low-energy Ar⁺ ions on an *n*-GaAs wafer as a result of the conduction type conversion have been studied. The metal was deposited according to the standard technology on the surface of the semiconductor *p*-GaAs with a natural oxide layer, partially restored when the sample was transferred to a deposition setup. To prevent metallization of the nanolayer, the contact was not annealed. Therefore, a Schottky barrier emerged at the interface and a residual oxide layer retained. However, current-voltage characteristics showed that the formed contact is predominantly ohmic. It has been found that a high concentration of ion-induced defects radically reduces the width of the Schottky barrier and ensures the tunneling of holes and electrons of the semiconductor valence band through the barrier in the forward and reverse directions, respectively. It is shown that ion bombardment of the *p*-GaAs semiconductor surface makes it possible to obtain an ohmic contact with any metal without annealing. It is concluded that the ion-stimulated modification of the semiconductor and the exclusion of annealing make it possible to obtain a tunnel ohmic contact with an extremely thin *p*-GaAs nanolayer coated with a residual layer of natural oxide.

Keywords: ion irradiation, surface modification, Ar⁺ ion beam, ohmic contact, *p*-GaAs, Shottky barrier, current-voltage characteristic, de Broglie wavelength, electron tunneling, hole tunneling.

УДК:537.9:539.1.043

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА К-208 ПРИ ПРОТОННОМ ОБЛУЧЕНИИ РАЗНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

© 2024 г. Р. Х. Хасаншин^{a, b, *}, Л. С. Новиков^c

^aАкционерное общество “Композит”, Королев, 141070 Россия

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

^cНИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына,

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: rhkhas@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 21.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Исследованы изменения структуры поверхности стекла К-208, облученного в вакууме (10^{-4} Па) протонами с энергией 30 кэВ. Установлено, что характер изменений зависит от плотности потока протонов (ϕ). При $\phi < 2.0 \times 10^{10}$ см⁻²·с⁻¹ изменения связаны, главным образом, с выходом на облучаемую поверхность перколяционных каналов натрия. Перколяционные каналы при протонном облучении стекла образуются в результате миграции ионов Na⁺ в поле инжектированного в стекло заряда. С ростом ϕ выше указанного значения заметную роль начинает играть формирование на облучаемой поверхности газонаполненных пузырьков. Появление пузырьков обусловлено тем, что полевая миграция ионов Na⁺ сопровождается высвобождением немостиковых атомов кислорода, обеспечивавших электрическую нейтральность в окрестности локализации этих ионов. При значениях $\phi > 2 \times 10^{11}$ см⁻²·с⁻¹ газонаполненные пузырьки и микровыступы натрия образуются и растут парами. Авторы полагают, что в указанных условиях облучения ускоренная полевая миграция ионов натрия по перколяционному каналу обеспечивает в его окрестности интенсивное высвобождение атомов немостикового кислорода с последующей их миграцией и образованием газонаполненных пузырьков.

Ключевые слова: облучение, стекло, структура поверхности, полевая миграция, ионы щелочных металлов, перколяционные каналы, газонаполненные пузырьки, микровыступ, немостиковый кислород, стехиометрия.

DOI: 10.31857/S1028096024100041, **EDN:** SHOYNB

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований взаимодействия разных видов ионизирующего излучения со стеклами различного состава обусловлена тем, что изделия из стекла часто применяют в условиях воздействия больших радиационных нагрузок: для захоронения ядерных отходов, в ускорительной технике, в условиях космического пространства и т.п. В частности, стекла, используемые на внешних поверхностях высокоорбитальных искусственных спутников, подвергаются воздействию горячей магнито-

сферной плазмы (ГМП), состоящей в основном из электронов и протонов с энергиями от 10^2 до 10^5 эВ [1–4].

Как правило, стекла являются высокоомными диэлектриками (с удельным сопротивлением более 10^{11} Ом·см), имеющими сложный состав. Так, для придания силикатным стеклам заданных свойств и подавления кристаллизации в них добавляют оксиды щелочных металлов (Li₂O, Na₂O, K₂O), а для повышения радиационной стойкости — элементы переменной валентности, например, церий. Под действием горячей магни-

тосферной плазмы в стекле, помимо генерации радиационных дефектов [5–7], накапливаются инжектированные заряды, в поле которых происходит перераспределение ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+). Последний процесс сопровождается высвобождением немостиковых атомов кислорода, обеспечивавших электрическую нейтральность в окрестности локализации этих ионов. Дальнейшая миграция и накопление атомов кислорода вблизи дефектов стекла приводит к образованию пузырьков O_2 и к изменению стехиометрии материала. Накопленные в стекле заряды индуцируют электрические поля с высокой напряженностью, что ведет к возникновению электростатических разрядов, сопровождающихся локальным разрушением приповерхностного слоя стекла, выбросами плазмы, генерацией электромагнитных импульсов и т.д. [8–12].

Исследование и понимание указанных процессов, приводящих к изменениям структуры и стехиометрии стекла, имеют решающее значение для прогнозирования поведения стекол в различных условиях, в частности, прогнозирования их стойкости к воздействию ионизирующих излучений космического пространства.

Если процессы, протекающие в стеклах различного состава под действием электронов, достаточно подробно изучены и широко представлены в научно-технической литературе [9–15], то информация об изменениях морфологии стекол в случае протонного облучения ограничена и имеет фрагментарный характер [16–22]. В частности, отсутствуют результаты исследований влияния плотности потока протонов на процессы, определяющие характер изменения структуры стекла.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты, полученные при исследованиях методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) покровных стекол (ПС) солнечных батарей после протонного облучения с разной плотностью потока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Облучение покровных стекол размерами $40 \times 40 \times 0.17$ мм, прикрепленных к полированной поверхности металлического термостатированного столика, проводили в автоматизированном стенде “УВ-1/2” (АО “Композит”) при следующих условиях: давление в вакуумной камере — 10^{-4} Па; энергия протонов — 30 кэВ; плотность потока протонов ϕ — от 5.0×10^9 до 1.0×10^{12} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; флуенс протонов Φ — от 5.0×10^{14} до 2.5×10^{16} см^{-2} ; температура столика — $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Стекло К-208, из которого были изготовлены покровные стекла, имеет следующий состав (в моль. %): 69.49 SiO_2 ; 11.93 B_2O_3 ; 4.00 Al_2O_3 ; 4.25 K_2O ; 10.33 Na_2O ; 2.00 CeO_2 . Распределение величины ϕ по поверхности столика с образцом контролировали 25 цилиндрами Фарадея.

Поверхность образцов до и после облучения исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47–Multi–Technique SPM. Для изучения топологии поверхности образцов использовали полуконтактный атомно-силовой режим, который при высокой точности измерений не разрушает поверхность. Для определения изменения состава облученного слоя стекла специально изготовленные образцы исследованы в просвечивающем/растровом электронном микроскопе TITAN 80–300 (Thermo Fisher Scientific, США) с корректором сферической аберрации зонда в режимах светлого и темного поля. Изменения оптических свойств образцов покровных стекол контролировали с помощью двухлучевого спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При эксплуатации покровные стекла испытывают большие радиационные нагрузки, особенно в период геомагнитных бурь. Результаты расчетов, проведенных на этапе подготовки к экспериментам, показали, что исследуемые покровные стекла служат надежной защитой фотоэлементов солнечных батарей спутников от электронов и протонов с энергиями менее 150 кэВ и 4.5 МэВ соответственно. При испытаниях материалов на стойкость к воздействию горячей магнитосферной плазмы в лабораторных установках эффективная энергия протонного компонента плазмы составляет 30 кэВ, а глубина проникновения таких частиц в стекло К-208 менее 0.5 мкм.

Удобство использования покровных стекол в качестве модельных образцов для исследования радиационно-стимулированных изменений структуры стекла обусловлено гладкостью их поверхностей и тем, что технология их изготовления позволяет взять для экспериментов образцы одинакового состава, полученные из одного куска стекла. На рис. 1 приведено АСМ-изображение фрагмента поверхности исходного образца, из которого видно, что шероховатость его поверхности не превышает 1 нм.

Измерения состава облученного слоя покровных стекол подтвердили предложенную в работе [22] трактовку изменений морфологии поверхности покровных стекол, облученных протонами, которая сводилась к следующему: при протонном

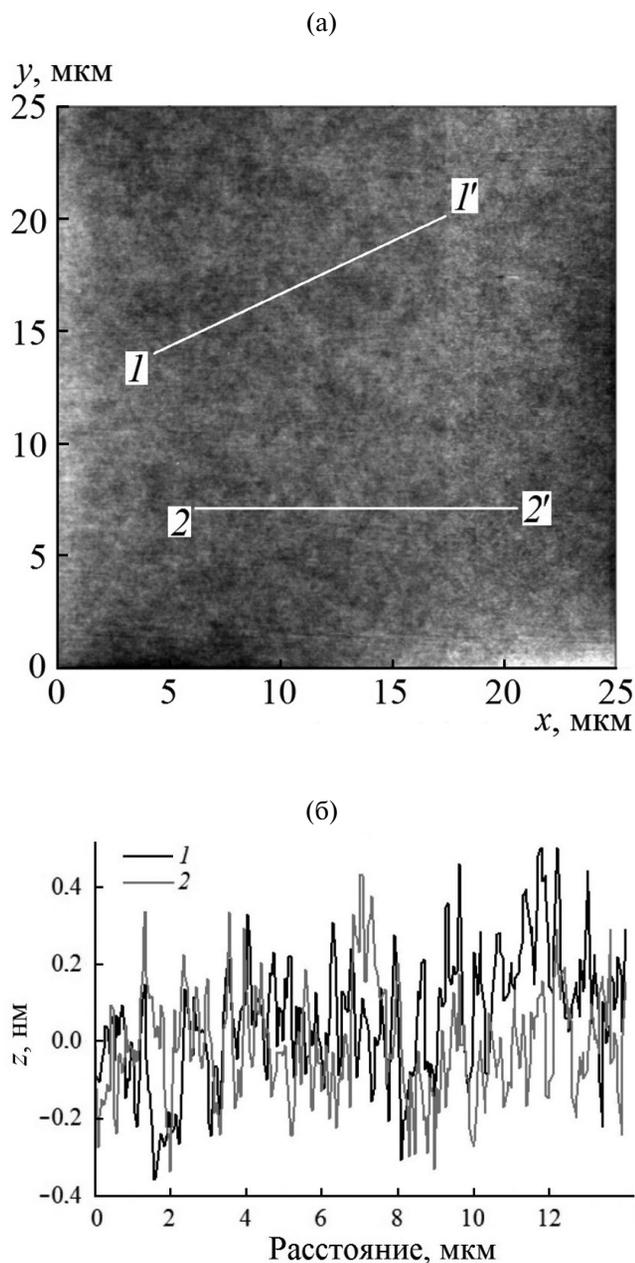


Рис. 1. АСМ-изображение фрагмента 25×25 мкм поверхности необлученного образца (а); сечения вдоль линий $I-I'$ (1), $2-2'$ (2) (б).

облучении в пластине стекла К-208 происходит перераспределение ионов щелочных металлов, самым подвижным из которых является Na^+ . В поле инжектированного заряда миграция Na^+ протекает, в основном, по перколяционным каналам с их выходом на облучаемую поверхность. Новые АСМ-исследования покровных стекол показали, что вид процессов, определяющих изменение структуры их поверхности, зависит от интенсивности облучения. Так, при значениях $\Phi < 2.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Phi > 7.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблю-

даемые изменения морфологии облучаемой поверхности, представленные на рис. 2, можно объяснить выходом на нее перколяционных каналов Na .

Это предположение подтвердилось при исследовании состава приповерхностного слоя образцов, облученных при разном флуенсе частиц. Часть полученных результатов представлена на рис. 3. Из этого рисунка следует, что в приповерхностном слое стекла концентрация натрия $C_{\text{Na}}(x)$ растет с увеличением Φ .

При росте плотности потока протонов все более заметную роль в изменении структуры поверхности образцов начинает играть формирование газонаполненных пузырьков. При $\Phi \geq 2 \times$

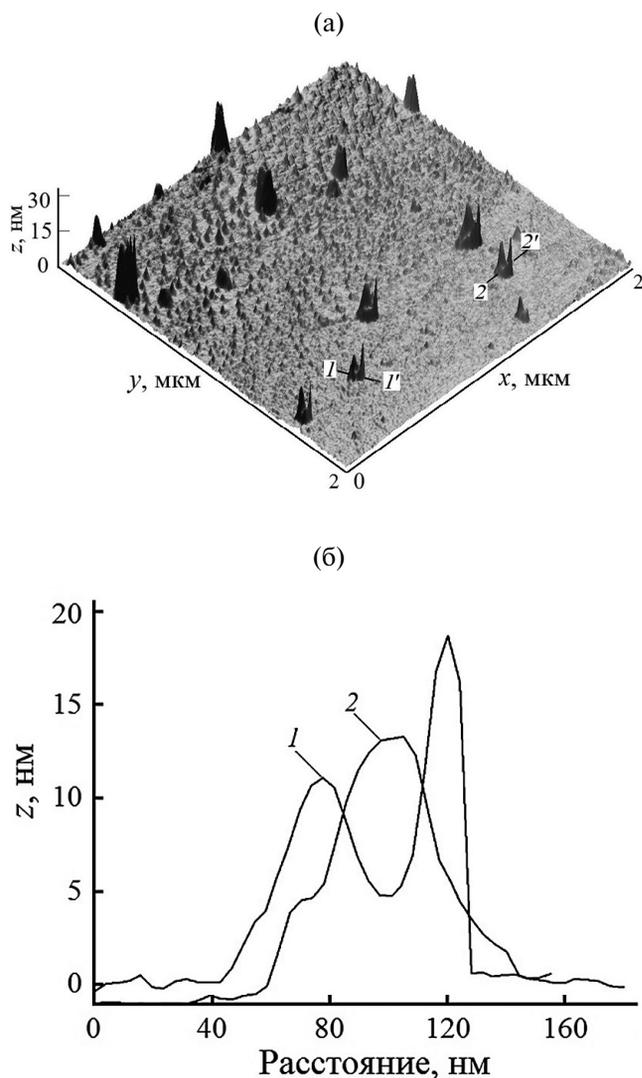


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение фрагмента 2×2 мкм поверхности облученного покровного стекла (а); сечение вдоль линий $I-I'$ (1), $2-2'$ (2) при $\Phi = 1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Phi = 5.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б).

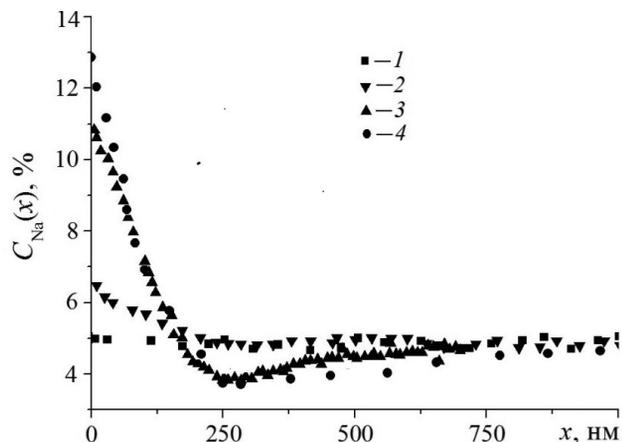


Рис. 3. Распределение $C_{Na}(x)$ по толщине приповерхностного слоя покровных стекол, облученных при $\Phi = (2.0 \pm 1) \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и флуенсе: 0 (1); 2.5×10^{14} (2); 9.0×10^{14} (3); $1.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4).

$\times 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ экспериментально выявлена следующая закономерность, которая пока не поддается однозначной интерпретации: газонаполненные пузырьки и натриевые микровыступы формируются на облучаемой поверхности стекла парами. На рис. 4 показаны АСМ-изображения покровного стекла, облученного при $\Phi = 2.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и флуенсе $5.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Для определения размеров микровыступов и пузырьков проведены соответствующие сечения трехмерного изображения фрагмента поверхности образца (рис. 4а). Линия 1 на рис. 4б соответствует сечению натриевого микровыступа вдоль линии 1–1', а линии 2 и 3 на этом рисунке представляют собой сечения вдоль линий 2–2' и 3–3' газонаполненных пузырьков, показанных на рис. 4а. Область поверхности $5 \times 5 \text{ мкм}$ на рис. 4в приведена для демонстрации неравномерности распределения парных образований по равномерно облучаемой поверхности стекла.

На образцах покровных стекол, облученных при той же плотности потока, но меньшем флуенсе, была зарегистрирована более ранняя стадия образования пар указанных структурных дефектов. Так, на рис. 5 представлено АСМ-изображение образца после облучения при флуенсе $9.0 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Формирование и рост пар из газонаполненных пузырьков и натриевых микровыступов можно объяснить тем, что в условиях проведения эксперимента интенсивная миграция ионов натрия по перколяционным каналам обеспечивает в их окрестностях более интенсивное высвобождение атомов нестикового кислорода. Последующая миграция и агломерация

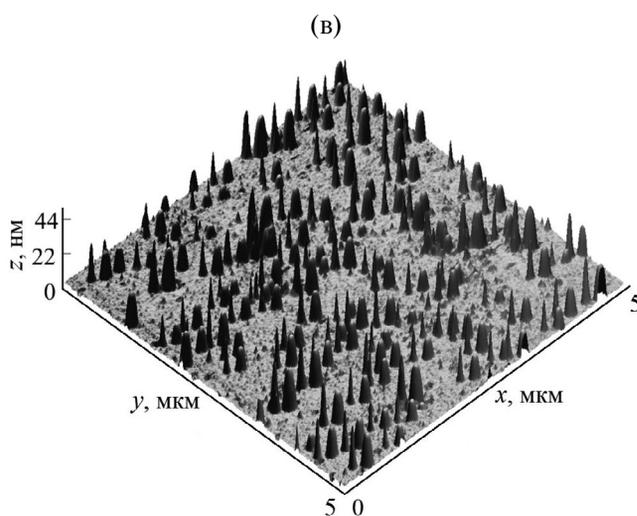
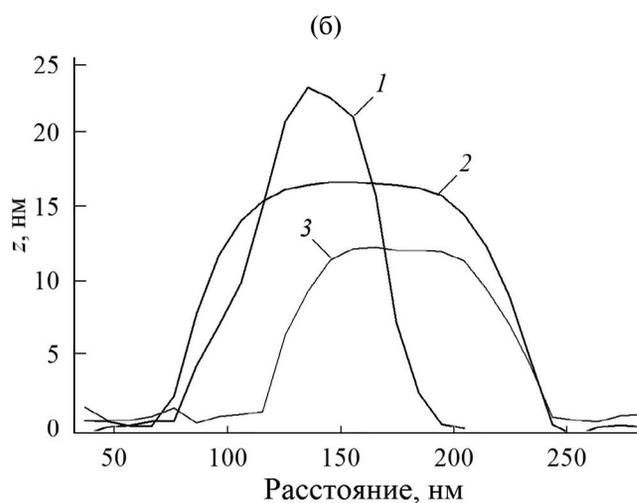
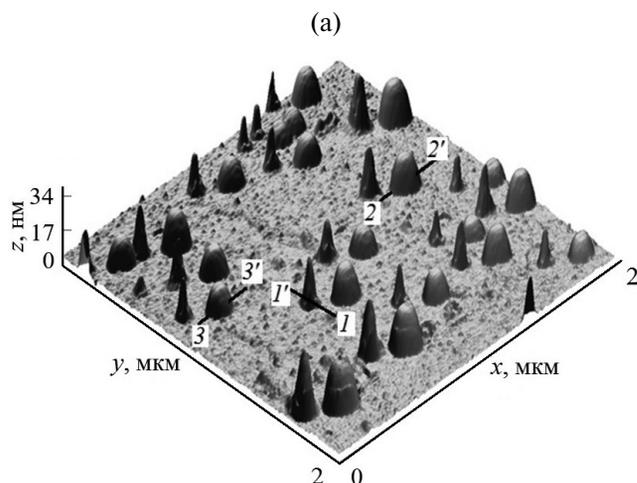


Рис. 4. Трехмерные АСМ-изображения фрагмента облученного образца 2×2 (а) и $5 \times 5 \text{ мкм}$ (в); сечения вдоль линий 1–1' (1), 2–2' (2), 3–3' (3) (б).

ция атомов кислорода в окрестностях дефектов стекла приводит к формированию пузырьков O_2 . Изменение стехиометрии стекла также могло

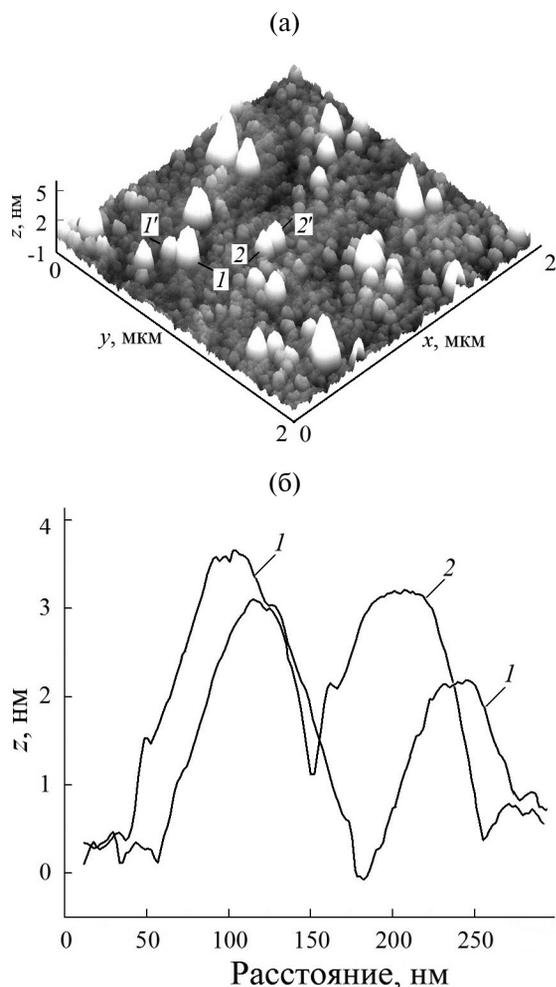


Рис. 5. Трехмерные АСМ-изображения фрагмента облученного образца 2×2 мкм (а); сечения вдоль линий 1–1' (1), 2–2' (2) (б).

способствовать снижению газовой проницаемости стекла в окрестностях каналов, т.е. образованию пузырьков. Образование молекулярного кислорода в облученном стекле подтверждено посредством спектроскопии комбинационного рассеяния. А именно, в спектре комбинационного рассеяния наблюдали полосу 1550 см^{-1} , соответствующую колебательным модам растяжения молекул O_2 [23]. Образование молекулярного кислорода в боросиликатных стеклах, содержащих щелочные металлы, при облучении ионами He [24], Ar [25], Kr [26] и Xe [27], как и в случае электронного облучения, объясняется миграцией ионов Li^+ , Na^+ и K^+ в поле инжектированного заряда.

В наших предыдущих работах [22, 28] появление пузырьков H_2 наблюдали при протонном и электронно-протонном облучении стекла К-208 при энергии протонов 20 кэВ и значениях $\phi \leq 5.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Следует отметить, что газона-

полненные пузырьки были достаточно равномерно распределены по поверхности стекла.

Образование парных дефектов, обнаруженных в последних экспериментах, происходило при $\phi > 2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что, по-видимому, создает более интенсивную “радиационную тряску”, обеспечивающую выход из стекла более подвижных, по сравнению с атомами кислорода, атомов водорода. Действительно, при взаимодействии со стеклом основная часть энергии протонов в результате столкновительной и электронной релаксации перераспределяется между атомами облучаемого слоя. Функция распределения атомов по энергии колебаний отклоняется от термодинамически равновесного состояния, что стимулирует миграционные процессы примесных атомов. Однако для однозначной трактовки результатов, представленных в настоящей работе необходимы дополнительные исследования.

Измерения оптических свойств образцов покровных стекол, на тыльную (не подвергнутую облучению) поверхность которых методом магнетронного напыления был нанесен отражающий слой алюминия толщиной около 100 нм, показали, что протонное облучение, вызывающее описанные выше структурные изменения облучаемой поверхности, не приводит к значительной деградации оптических свойств стекла. В качестве примера на рис. 6 представлены спектральные коэффициенты отражения, исходного и облученного протонами (при $\phi = 2.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Phi = 5.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) образца. Из этого рисунка видно, что основные изменения в спектре происходят в диапазоне длин волн 200–500 нм и не превышают 6%.

Известно, что в результате воздействия ионизирующего излучения в стекле образуется электронно-дырочная плазма. Захват электронов и дырок соответствующими ловушками приводит к появлению в нем центров окраски и, как следствие, к росту оптической плотности стекла. Для обеспечения радиационно-оптической стойкости в стекло К-208 добавляют церий, являющийся конкурентом существующих в стекле центров захвата электронов и ионов. Присутствие церия обеспечивает сдвиг радиационно-стимулированных изменений спектра стекла К-208 в коротковолновую область.

Необходимо отметить, что в диапазоне длин волн излучения 200–340 нм коэффициент отражения образца с алюминиевым покрытием растет вместе с флуенсом протонов. Это объясняется увеличением показателя преломления стекла в облучаемом слое.

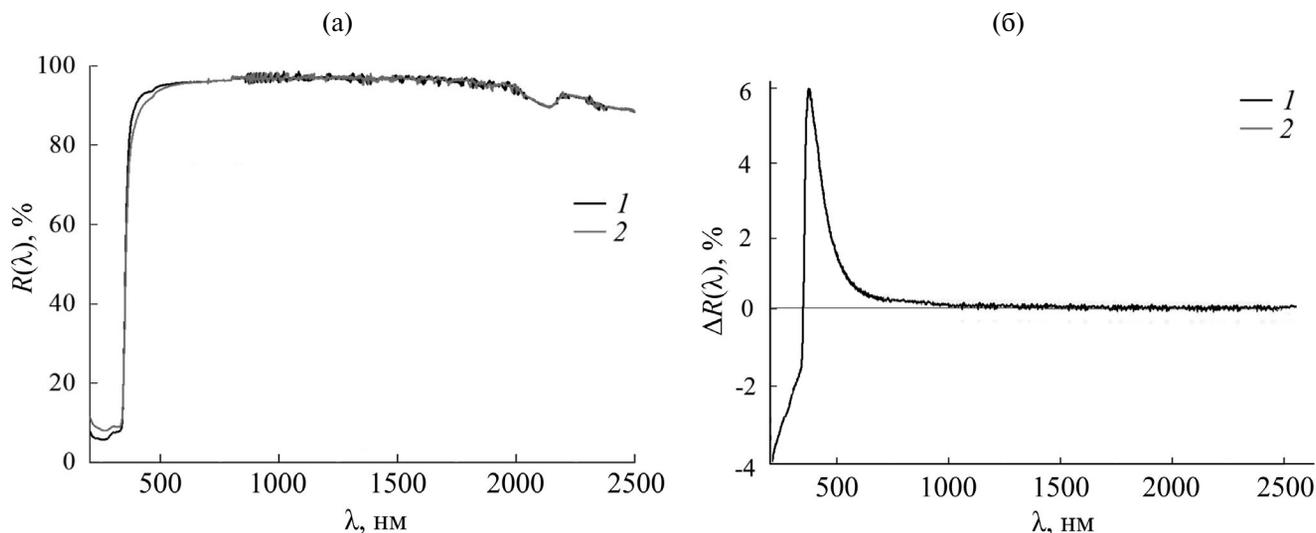


Рис. 6. Спектральные коэффициенты отражения покровных стекол с алюминиевым покрытием до (1) и после (2) облучения (а); б — разница спектров исходного и облученного покровных стекол (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ АСМ-изображений поверхностей образцов стекла К-208, облученных в вакууме 10^{-4} Па протонами с энергией 30 кэВ при изменении плотности потока от 5×10^9 до 10^{12} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ позволяют сделать следующие выводы:

Изменения структуры поверхности стекла при $\phi < 2 \times 10^{10}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Phi > 7.5 \times 10^{14}$ см^{-2} происходят в основном за счет выхода на поверхность перколяционных каналов натрия, которые образуются в результате миграции Na^+ в поле инжектированного в стекло заряда.

При значениях $\phi > 2 \times 10^{10}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ изменения морфологии стекла обусловлены образованием как перколяционных каналов натрия, так и газонаполненных пузырьков, а также действием сил механических напряжений, появляющихся в связи с неравномерным распределением по толщине облучаемого слоя поглощенной энергии и имплантированных протонов.

При значениях $\phi > 2 \times 10^{11}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ газонаполненные пузырьки и микровыступы натрия образуются и растут парами. Авторы полагают, что в указанных условиях облучения ускоренная полевая миграция ионов натрия по перколяционному каналу обеспечивает в его окрестности интенсивное высвобождение атомов немостикового кислорода с последующей их миграцией и образованием газонаполненных пузырьков. Изменение стехиометрии стекла также может способствовать снижению газовой проницаемости стекла в окрестностях каналов, т.е. образованию пузырьков. Для однозначной трактовки данного результата необходимы дополнительные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Messenger S.R., Wong F., Hoang B., Cress C.D., Walters R.J., Kleuver C.A., Jones G. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2014. V. 61. № 6. P. 3348. <https://www.doi.org/10.1109/TNS.2014.2364894>.
2. Toyoda K., Okumura T., Hosoda S., Cho M. // J. Spacecraft Rockets. 2005. V. 42. № 5. P. 947. <https://www.doi.org/10.2514/1.116022>.
3. Ferguson D.C., Wimberly S.C. The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index. // Proc. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, 2013. P. AIAA 2013-0810. <https://www.doi.org/10.2514/6.2013-810>.
4. Модель космоса. Научно-информационное издание. Т. 2. / Ред. Новикова Л.С. М.: КДУ, 2007, 1144 с.
5. Xinjie F., Lixin S., Jiacheng L. // J. Rare Earths. 2014. V. 32. P. 1037. [https://www.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60180-0](https://www.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60180-0).
6. Kadono K., Itakura N., Akai T., Yamashita M., Yazawa T. // J. Phys.: Condensed Matter. 2010. V. 22. P. 045901. <https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/22/4/045901>.
7. Kreidl N., Hensler J. // J. Am. Ceramic Soc. 2006. V. 38. P. 423. <https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1955.tb14568.x>.
8. Gedeon O., Hulinsky V., Jurek K. // Mikrochimica Acta. 2000. V. 132. № 2–4. P. 505. <https://doi.org/10.1007/s006040050050>.
9. Khasanshin R.H., Novikov L.S. // Adv. Space Res. 2016. V. 57. P. 2187. <https://www.doi.org/10.1016/j.asr.2016.02.023>.

10. *Khasanshin H.R., Novikov S.L.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2019. V.47, No 8. P. 3796-3800. <https://www.doi.org/10.1109/TPS.2019.2916210>
11. *Gavenda T., Gedeon O., Jurek K.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2014 V. 322. P. 7. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.12.017>
12. *Hanna R., Paulmier T., Belhaj M., Molinie P., Dirassen B., Payan D., Balcon N.* // J. Appl. Phys. D. 2011. V. 44 P. 445402. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/44/44/445402>
13. *Guerch K., Paulmier T., Guillemet-Fritsch S., Lenormand P.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2015. V. 349. P. 147. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.046>
14. *Ковивчак В.С., Панова Т.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 59. <https://www.doi.org/10.7868/S020735281708008X>
15. *Fakhfakh S., Jbara O., Belhaj M., Rondot S.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 093704. <https://www.doi.org/10.1063/1.3006012>
16. *Ковивчак В.С., Попов В.Е., Панова Т.К., Бурлаков Р.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 4. С. 38.
17. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 28. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352817090049>
18. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед., 2018. № 11. С. 48. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352818110136>
19. *Čermák J., Mihaj L., Sporea D., Galagan Y., Fait J., Artemenko A., Stenclov P. Rezek B., Straticiuc M., Burducea I.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018. V. 186. P. 284. <https://www.doi.org/10.1016/j.solmat.2018.06.046>
20. *Zhang Z., Yang W.* // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. P. 3979. <https://www.doi.org/10.1364/OME.7.003979>
21. *Jensen T., Lawn B.R., Dalglish R.L., Kelly J.C.* // Radiation Effects: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. 1976. V. 28. Iss. 3–4. P. 245. <https://www.doi.org/10.1080/00337577608237446>
22. *Хасаншин Р.Х., Применко Д.А.* // Изв. РАН. Серия физическая. 2022. Т. 86. № 5. С. 633. <https://www.doi.org/10.31857/S036767652205009X>
23. *Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E.* Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3^d ed. L.: Academic Press, 1990. 547 p.
24. *Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D., Delaye J., Boizot B., Reynard B., Calas G.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2000. V. 166–167. P. 445. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00695-3](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00695-3)
25. *Zhang G.F., Wang T.S., Yang K.J., Chen L., Zhang L.M., Peng H.B., Yuan W., Tian F.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2013. V. 316. P. 218. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.020>
26. *Chen L., Zhang D.F., Lv P., Zhang J., Du X., Yuan W., Nan Sh. Zhu Z., Wang T.S.* // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 448. P. 6. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnocrsol.2016.06.029>
27. *Chen L., Wang T.S., Yang K.J., Peng H.B., Zhang G.F., Zhang L.M., Jiang H., Wang Q.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2013. V. 307. P. 566. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.089>
28. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 30. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021070086>

Structural Changes of the K-208 Glass Surface after Proton Irradiation of Different Intensity

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

¹Joint Stock Company “Composite”, Korolev, Moscow region, 141070 Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: rhkhas@mail.ru

Changes in the structure of the surface of K-208 glass irradiated in vacuum (10^{-4} Pa) by protons with energies of 30 keV have been studied. It has been established that the nature of the changes depends on the proton flux density (φ_p). At $\varphi_p < 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, the changes are mainly associated with the emergence of percolation channels on the irradiated surface. Percolation channels during proton irradiation of glass are formed as a result of migration of Na^+ ions in the field of the charge injected into the glass. As φ_p increases, the formation of gas-filled bubbles begins to play a significant role. The appearance of bubbles is due to the fact that the field migration of Na^+ ions is accompanied by the release of non-bridge oxygen atoms, which provided electrical neutrality in the vicinity of the localization of these ions. At values of $\varphi > 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, gas-filled bubbles and sodium microarrays form and grow in pairs. The authors believe that under these irradiation conditions, accelerated field migration of sodium ions through the percolation channel ensures intensive release of non-bridge oxygen atoms in its vicinity, followed by their migration and the formation of gas-filled bubbles.

Keywords: irradiation, irradiation, glass, surface structure, field migration, alkali metal ions, percolation channels, gas-filled bubbles, micro-step, non-bridge oxygen, stoichiometry.

УДК 538.971:538.955:538.958

СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ ПОСЛЕ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Томилин^{a, *}, А. А. Сыров^{a, **}, Т. В. Михайлова^{a, ***}, С. Д. Ляшко^a,
А. Н. Шапошников^a, А. Г. Шумилов^a, Е. Ю. Семук^a, А. А. Федоренко^a,
В. Н. Бержанский^a, О. А. Томилина^a

^aКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: tomilin_znu@mail.ru

**e-mail: anatoly199824@rambler.ru

***e-mail: tatvladismikh@cfuv.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

В работе представлены экспериментальные результаты исследования влияния ионного травления монокристаллических пленок катион-замещенных феррит-гранатов на их структурные, магнитные, оптические и магнитооптические свойства. Показано, что ионное травление монокристаллических гранатов существенно уменьшает шероховатость поверхности. Анализ доменной структуры, спектров ферромагнитного резонанса и магнитооптического гистерезиса в эпитаксиальной пленке висмут-замещенного феррит-граната при послыонном ионном травлении показал наличие трех различных слоев, состояние которых меняется относительно точки компенсации, а границы слоев соответствуют переходу через точку компенсации. Показано, что положение границ слоев можно изменять за счет изменения температуры образца. Исследование оптических и магнитооптических характеристик показало, что в монокристаллических (эпитаксиальных) пленках феррит-гранатов ионное травление не ухудшает оптическое пропускание и не разрушает структуру граната вплоть до толщины десятки нанометров (эффект Фарадея сохраняется).

Ключевые слова: ионное травление, доменная структура, феррит-гранат, магнитооптический эффект, профиль края, маскирование.

DOI: 10.31857/S1028096024100055, EDN: SHMXIH

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество работ [1–14], посвященных изучению тонких магнитных пленок, вызвано их широким практическим применением в различных областях науки и техники. В частности, эпитаксиальные пленки феррит-гранатов (ЭПФГ) с добавлением редкоземельных элементов могут быть использованы для производства высокочувствительных датчиков магнитного поля [15–18]. Также ЭПФГ применяют в устройствах термомагнитной записи информации [13, 15], топографирования и визуализации неоднородных магнитных полей [16, 17]. Датчики на основе магнитооптических ЭПФГ уже широко

используют в криминалистике и медицине [16]. Тонкие пленки на основе железо-иттриевого граната имеют достаточно большую магнитную восприимчивость и обладают низким значением затухания, что дает возможность применять их в магнитомодуляционных датчиках, сверхвысоко-частотных фильтрах, генераторах, для генерации конденсации магнонов Бозе–Эйнштейна и т.д. [18–22].

Для эффективного применения ЭПФГ их поверхность часто подвергают ионно-плазменной обработке. Это необходимо как в качестве постовой обработки (удаление поверхностного слоя), так и для придания определенного профиля (снятие

краевых напряжений, форм-фактор и т.д.). Отдельно может быть применена методика послойного травливания для исследования внутренней структуры пленки и размерных зависимостей магнитных и магнитооптических эффектов, соответственно, актуальным вопросом является изучение влияния ионной обработки на свойства таких пленок.

Таким образом, ионное травление с высоким пространственным разрешением дает возможность выявить структуру приповерхностных слоев, сформировать заданный рельеф, провести очистку поверхности от всевозможных примесей и приповерхностных слоев с измененным катионным составом. В результате появляется возможность устранить воздействие от краевых магнитных доменов, являющимися основным ограничивающим аспектом и причиной шума при динамическом перемагничивании сверхчувствительных элементов датчика [17, 23].

Подобные индукционные и магнитооптические датчики имеют чувствительность вплоть до 10^2 фТл, что дает возможность использовать их при детектировании и визуализации сверхмалых магнитных полей, в том числе для магнитокардиографии, магнитоэнцефалографии, низкополевой магнито-резонансной томографии и т.д. [19, 24–26].

Известно, что воздействие ускоренных ионов на поверхность твердого тела приводит к модификации его физических свойств. Такое воздействие ионов на поверхность приводит к изменению свойств не только самой поверхности (шероховатость, аморфизация, реконструкция и т.д.), но и к изменению свойств глубинных слоев и границ раздела между слоями (радиационные дефекты, ионно-стимулированная диффузия и т.д.). Все это необходимо учитывать при проектировании конечных устройств, содержащих элементы и структуры с ионной обработкой.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию влияния ионного травления поверхности пленок феррит-гранатов (как однородного, так и градиентного, включая травление через маску) на изменение их структурных, магнитных, оптических и магнитооптических характеристик. Приведенные результаты демонстрируют разные методики технологии ионно-плазменной обработки ЭПФГ исходя из разных задач их применения, и, соответственно, разных критических параметров и свойств, на которые эта обработка влияет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В настоящей работе для синтеза ЭПФГ использовали метод жидкофазной эпитаксии. Технологию жидкофазной эпитаксии из пересыщенного

раствор-расплава применяют для синтеза монокристаллических пленок. Для формирования раствор-расплава шихту из гранатообразующих элементов, растворителя, легирующих и согласующих добавок расплавляют в платиновом тигле при температуре около 1420 К в течение 3–4 ч и гомогенизируют при этой температуре в течение 8–10 ч, из которых 2–4 ч с перемешиванием платиновой мешалкой, после чего температуру раствор-расплава медленно понижают ниже точки насыщения — около 1220–1250 К — в течение 2–2.5 ч. В качестве подложек используют пластины монокристаллических немагнитных гранатов. Подложку погружают в раствор-расплав, она выполняет роль затравки для роста кристаллической пленки. При правильном подборе согласующих добавок возможно добиться минимального рассогласования параметров решетки подложки и пленки Δa , что приводит к формированию эпитаксиальных монокристаллических слоев с высоким структурным совершенством и заданным направлением кристаллографической, а следовательно, и магнитной анизотропии.

При определенных условиях пленки могут быть синтезированы с заранее заданными неоднородностями, например, при необходимости создания высококоэрцитивного состояния, или для создания специальных внутренних или внешних межслойных переходов.

В качестве объектов исследования выступали три образца ЭПФГ, выращенных на подложках монокристалла гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ), толщиной 500 мкм с ориентацией поверхности (111). Монокристаллические пленки висмут-замещенного феррит-граната состава $(YBi)_3(FeAlGa)_5O_{12}$ толщиной 2.0 и 7.6 мкм получены методом кристаллизации из пересыщенного раствор-расплава, содержащего гранатообразующие, легирующие и согласующие оксиды в растворителе $PbO-Ba_2O_3$. Перед погружением в раствор-расплав подложки выдерживали над поверхностью расплава для выравнивания температуры при постоянном вращении (≈ 100 об./мин). Далее подложки приводили в контакт с поверхностью раствор-расплава на время роста пленки, после чего осуществляли подъем подложки с пленкой со скоростью около 50 мм/мин при быстром вращении подложки (400–1000 об./мин), что является обязательным для центробежного удаления остатков раствор-расплава с поверхности пленки. Данные пленки за счет высокого содержания висмута обладают весьма выраженными магнитооптическими свойствами и применяются в устройствах визуализации и магнитной сенсорики, а также в фотонике и волоконной оптике для управления оптическими сигналами.

Пленка железоиттриевого граната $(YLa)_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ), легированного лантаном, толщиной $h = 2.4$ мкм получена аналогичным способом при схожих параметрах синтеза. Пленки ЖИГ обладают высокой магниторезонансной добротностью, которая выражается в узкой (менее 3 Э) линии ферромагнитного резонанса (ФМР), их применяют при создании сверхвысокочастотных (СВЧ) фильтров, генераторов, модуляторов и т.д. В последнее время популярным направлением использования высококачественных пленок ЖИГ является резонансное возбуждение бозе–эйнштейновской конденсации магнонов.

В табл. 1 приведены параметры синтеза исследуемых образцов ЭПФГ.

После эпитаксиального синтеза образцов ЭПФГ применяли постростовую обработку для удаления дефектных поверхностных слоев пленок и создания профиля определенной формы как в планарной проекции (для удаления шумов ФМР, связанных с образованием магнитостатических волн и наличием краевых дефектов), так и в трехмерном виде (для снижения влияния краевых доменов на процессы динамического перемагничивания). Одним из методов такой постростовой обработки является метод ионно-плазменного травления.

Ионно-плазменное травление образцов осуществляли ионами Ar^+ с применением вакуумной установки глубокого анизотропного травления “МВУ ТМ Плазма 06” (НИИ ТМ, Зеленоград). Для формирования градиента толщины образца применяли метод пространственно-неоднородного травления с использованием твердотельных масок [18].

Измерение толщины стравленного слоя в точке исследования $h(x)$ выполняли при помощи микроинтерферометра Линника “МИИ-4” с блоком цифровой обработки. Толщину определяли по величине сдвига интерференционной картины в соответствии с формулой:

$$h(x) = a(x)\lambda/2b, \quad (1)$$

где $a(x)$ — значение величины сдвига интерференционной картины в исследуемой точке x ;

b — период интерференции; λ — длина волны излучения (при исследованиях применяли зеленый светофильтр $\lambda = 532$ нм).

Для исследования магнитных свойств пленок выполняли анализ ферромагнитного резонанса на спектрометре SPINSCAN X. Спектрометр позволяет регистрировать дифференциальные спектры ФМР при полевой развертке при двух направлениях внешнего магнитного поля \mathbf{B} относительно вектора нормали \mathbf{n} к плоскости пленки: перпендикулярной ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{n}$) и параллельной ($\mathbf{B} \perp \mathbf{n}$).

Для измерения оптических свойств использовали спектрофотометр на основе оптической схемы Черни–Тернера с использованием дифракционной решетки в качестве диспергирующего элемента. Для анализа гистерезиса магнитооптических характеристик и спектральных особенностей эффекта Фарадея применяли лазерный ($\lambda = 650$ нм) и спектральный магнитополяриметры соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ионная полировка подложек

Очевидно, что качество поверхности и структурное совершенство пленок феррит-гранатов во многом зависит от морфологии поверхности подложки, на которой эти пленки формируют. Поэтому было исследовано влияние ионного травления на структуру поверхности монокристаллических подложек гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ с кристаллографической ориентацией (111).

На рис. 1 показаны результаты исследования с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra (NT-MDT Spectrum Instruments) изменений морфологии подложки ГГГ толщиной 500 мкм в результате ионной обработки. Анализ изменения морфологии проводили по значениям следующих параметров: максимального разброса по высоте рельефа поверхности A_{\max} , среднеквадратичного отклонения от среднего значения высоты рельефа R_{ms} и средней шероховатости R_a .

Табл. 1. Технологические параметры синтеза образцов ЭПФГ

№	Состав	$T_{\text{роста}}, ^\circ\text{C}$	h , мкм	Скорость роста, мкм/мин	Δa , Å
1	$(YBi)_3(FeGaAl)_5O_{12}$	977.0	2	0.6	+0.01
2	$(YBi)_3(FeGaAl)_5O_{12}$	978.5	7.6	0.6	+0.02
3	$(YLa)_3Fe_5O_{12}$	993.5	2.4	0.6	+0.0087

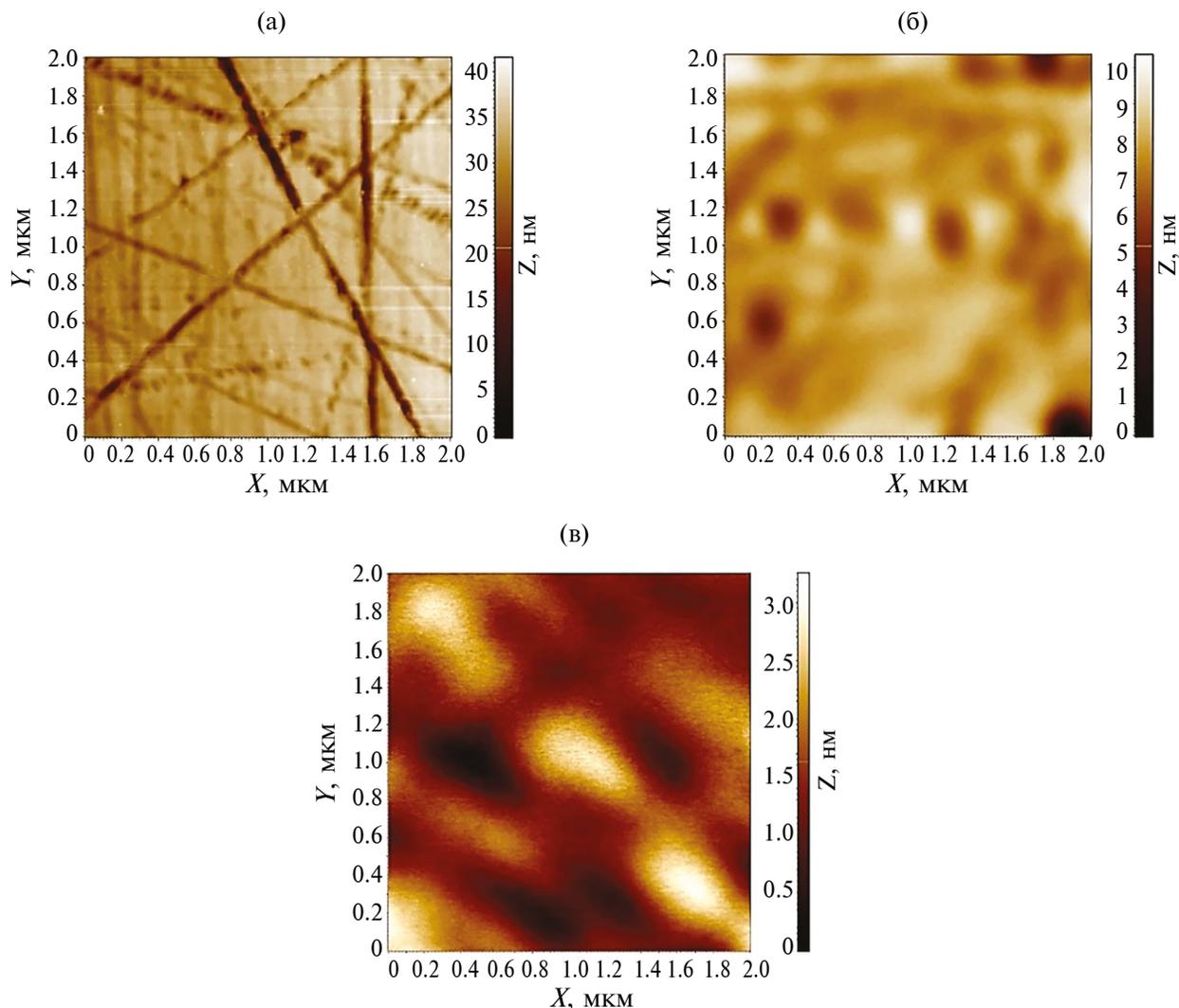


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности подложки ГГГ толщиной 500 мкм до ионной обработки (а) и после ионного травления слоя толщиной 200 (б) и 600 нм (в).

До ионной обработки (рис. 1а) у подложки ГГГ с механической полировкой величина A_{\max} составляет 39.3 нм, $R_{\text{ms}} = 4$ нм и $R_a = 2.7$ нм. При ионном травлении поверхностного слоя толщиной 200 нм (рис. 1б) значения указанных параметров существенно снизились и составили $A_{\max} = 10.4$ нм, $R_{\text{ms}} = 0.9$ нм, $R_a = 0.6$ нм. После следующего этапа обработки при суммарном травлении слоя толщиной 600 нм (рис. 1в) значения параметров также уменьшились: $A_{\max} = 3.3$ нм, $R_{\text{ms}} = 0.5$ нм и $R_a = 0.4$ нм соответственно.

Таким образом, при ионной обработке поверхности подложки ГГГ в результате травления 600 нм шероховатость уменьшается более чем в шесть раз и составляет меньше параметра решетки феррит-граната, что позволяет использовать такие подложки для эпитаксиального синтеза пленок феррит-гранатов с высокой степенью

структурной однородности при наследовании кристаллографических параметров подложки пленкой. Результаты настоящего исследования не относятся напрямую к свойствам ЭПФГ, однако косвенно влияют на параметры их эпитаксиального синтеза на подложках ГГГ.

Пространственно-неоднородное травление

Формирование профиля. При создании сенсорных элементов высокочувствительных магнитных датчиков с целью снижения влияния краевых доменов применяют трехмерное профилирование пленок. Данный профиль (как правило, в форме полуэллипсоида) может быть сформирован при градиентном ионно-плазменном травлении в неоднородном плазменном потоке. Такой способ предполагает удаление части материала пленки при разной скорости распыления в разных точках поверхности. При этом подходе

скорость распыления определяется плотностью и энергией ионов в потоке плазмы. В настоящем исследовании интерес представляет влияние глубины и скорости травления на характеристики поверхности ЭПФГ.

Для формирования гладкого профиля поверхности ЭПФГ номинального состава $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной порядка 2 мкм при помощи градиентного ионного травления применяли цилиндрическую маску из кристаллического кварца (рис. 2а). На краях такой маски формируются неоднородные ионные потоки, что приводит к неоднородной скорости травления и, как следствие, к формированию гладкого профиля пленки на границах области травления. Профиль травления, полученный при использовании маски с радиусом закругления 6 мм, показан на рис. 2б.

Видно, что в результате формирования неоднородного плазменного потока под маской образуется профиль травления близкий к эллиптическому (пунктирная линия на рис. 2б). Характерные симметричные выступы (“кошачьи уши”), присутствующие на расстоянии примерно 3 мм от центра маски, образовались в результате переосаждения распыленного материала пленки и представляют собой аморфный конденсат из гранатообразующих оксидов.

На рис. 3 показаны результаты исследования с помощью атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности ЭПФГ на разных участках профиля, сформированного от центра образца к краю с шагом 2.5 мм. Средняя шероховатость поверхности меняется не значительно и составляет 0.10–0.15 нм.

Таким образом, показано, что при пространственно-неоднородном ионном травлении поверхности ЭПФГ морфология поверхности сохраняется на всех участках профиля травления и практически не зависит от глубины и скорости травления.

Оптика и магнитооптика. Регистрация сигналов от сенсорных элементов высокочувствительных магнитных датчиков может осуществляться как индуктивно-частотным методом, так и магнитооптическим способом (например, с помощью эффекта Фарадея). Поэтому практический интерес представляет исследование влияния неоднородного ионно-плазменного травления на оптические и магнитооптические свойства ЭПФГ.

Ферриты-гранаты имеют окна прозрачности в инфракрасном диапазоне, но в видимой части

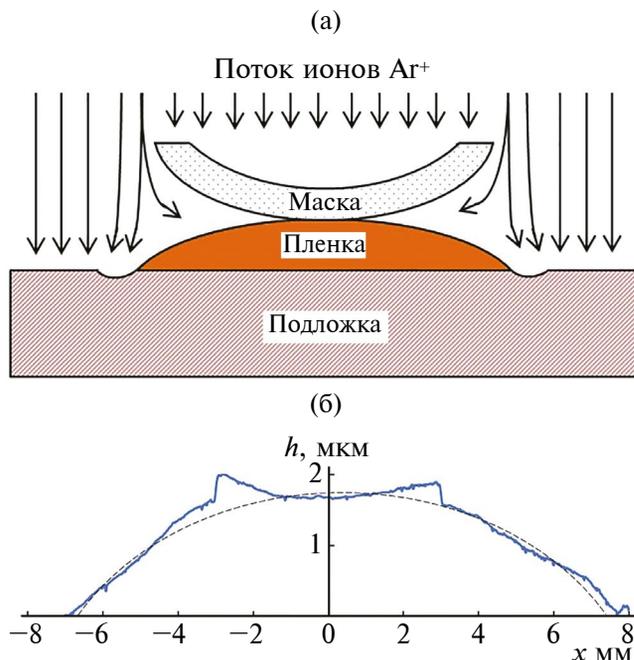


Рис. 2. Пространственно-неоднородное травление через маску: схема травления с помощью цилиндрической маски (а), профиль ЭПФГ после травления (б).

спектра из-за большого числа полос поглощения от атомных переходов эта прозрачность очень сильно уменьшается [24].

На рис. 4 показаны результаты исследования оптических и магнитооптических свойств пленки ЭПФГ $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной $h = 2$ мкм в различных участках профиля травления (рис. 2). В частности, на рис. 4а показаны спектры оптического пропускания образца на участках, соответствующих рис. 2б (координаты в миллиметрах указаны в легенде). Видно, что на участках с большей толщиной (координаты 0–4 мм) в спектрах присутствуют периодические осцилляции, связанные с интерференцией в слое ЭПФГ. На участках профиля с меньшей толщиной (координаты 5–8 мм) период интерференции возрастает, с уменьшением толщины пленки осцилляции постепенно исчезают, а пропускание увеличивается.

Аналогично магнитооптический эффект Фарадея (рис. 4б) в части профиля с большей толщиной имеет спектральные осцилляции, связанные с интерференцией, которые исчезают по мере уменьшения толщины пленки, величина эффекта Фарадея также существенно снижается в 4–6 раз (для различных λ).

Послойное травление

Ионное травление можно не только применять для полировки и профилирования поверхности,

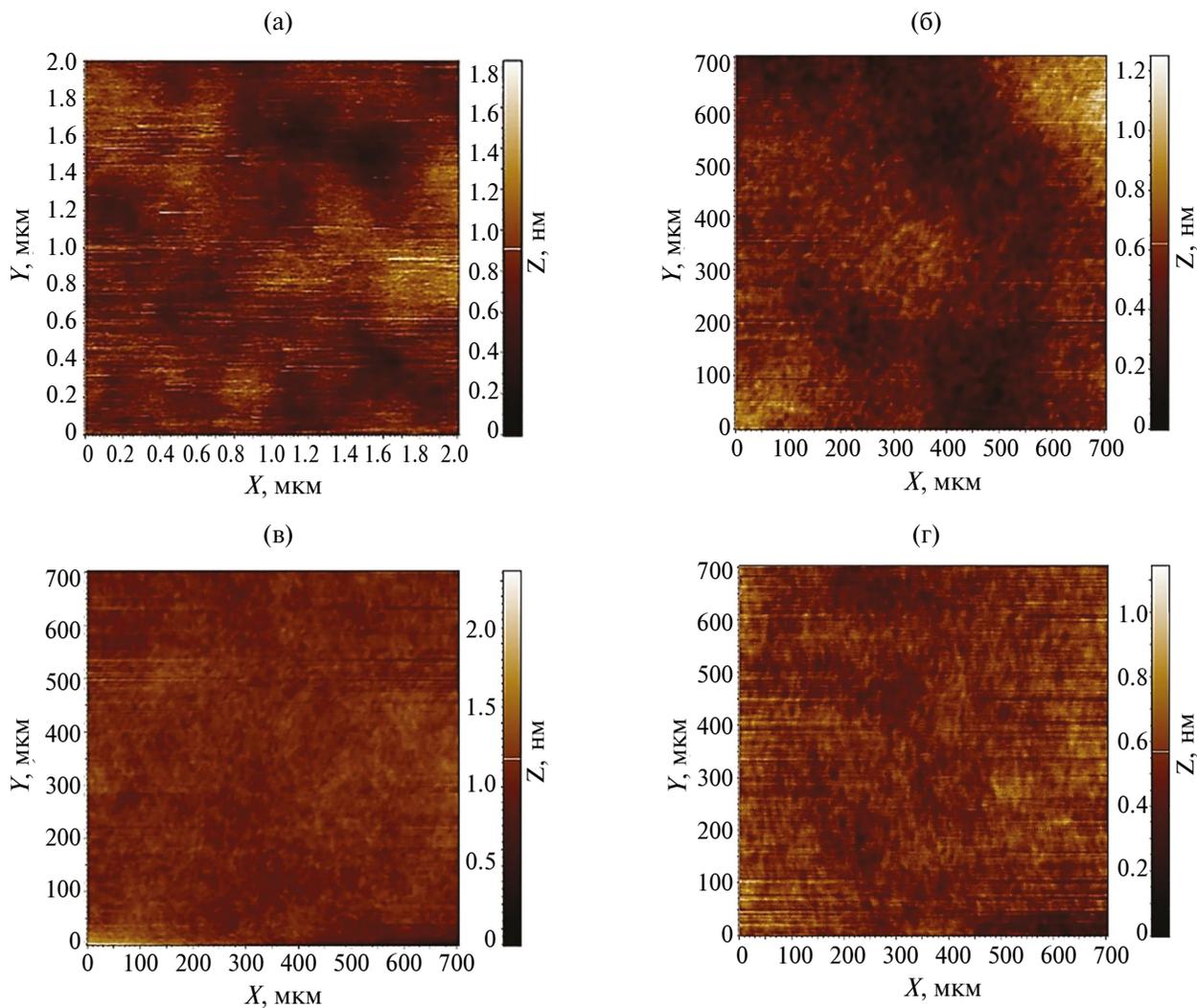


Рис. 3. АСМ-изображения морфологии поверхности ЭПФГ $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ ($h = 2$ мкм) после ионного травления на различных участках профиля с шагом в 2.5 мм (а–г — от центра к краю).

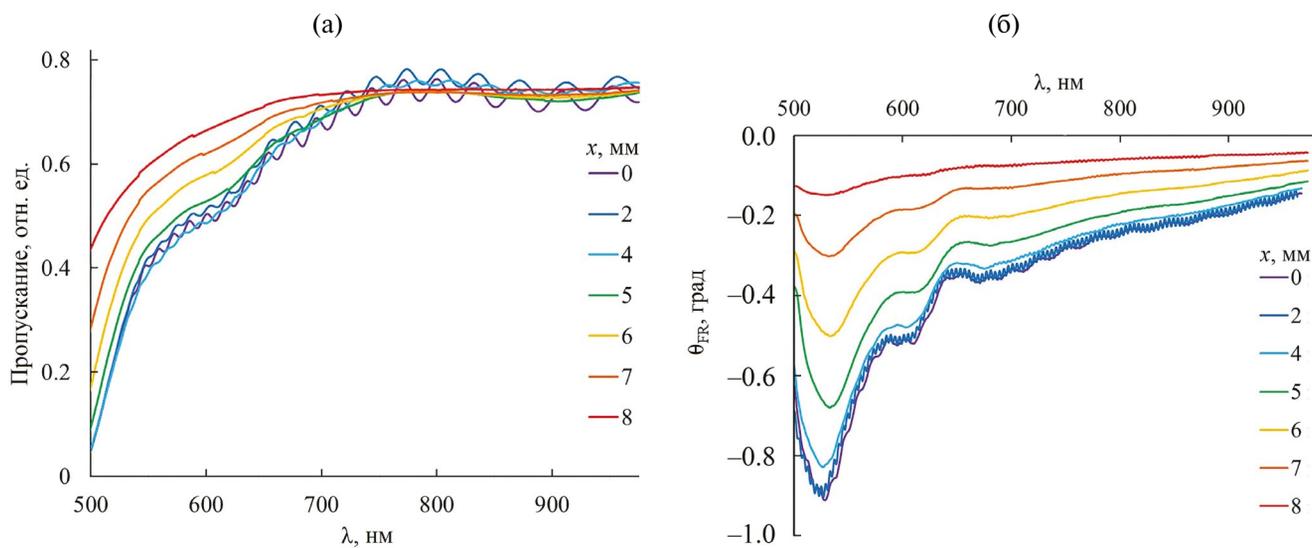


Рис. 4. Оптические (а) и магнитооптические (б) характеристики ЭПФГ на разных участках профиля травления (координаты участка в миллиметрах указаны в легенде, соответствуют рис. 2б).

но также использовать как инструмент для исследования структуры ЭПФГ. Для этого осуществляют однородное послойное удаление части пленки в сочетании с исследованием требуемых свойств после каждого акта травления. Это позволяет исследовать влияние толщины пленки на свойства ЭПФГ.

Доменная структура. С использованием поляризационного микроскопа проведен анализ изменения периода доменной структуры пленки $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ d (исходная толщина $h = 7.6$ мкм) при однородном стравливании слоя

пленки определенной толщины l . Контраст доменной структуры формируется в результате поворота плоскости поляризации света за счет эффекта Фарадея при прохождении через домены с противоположной намагниченностью. На рис. 5 показан вид доменной структуры пленки ЭПФГ при разной остаточной толщине без приложения внешнего магнитного поля. Видно, что с уменьшением толщины пленки период лабиринтной доменной структуры монотонно уменьшается. Так, при начальной толщине пленки $h = 7.6$ мкм (рис. 5а) период доменной структуры $d = 35$ мкм.

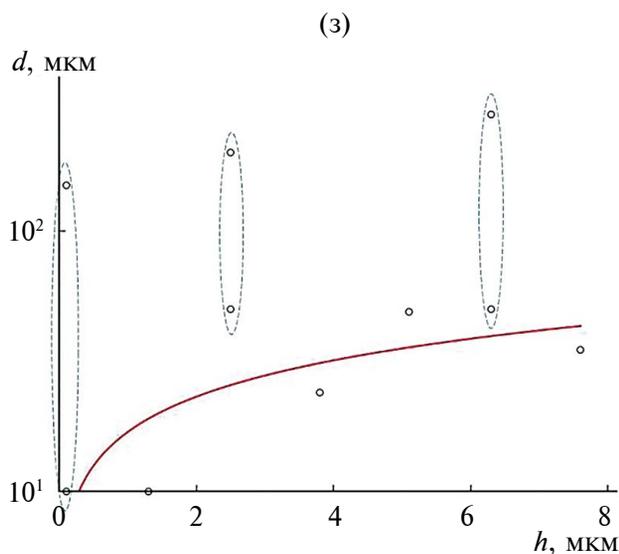
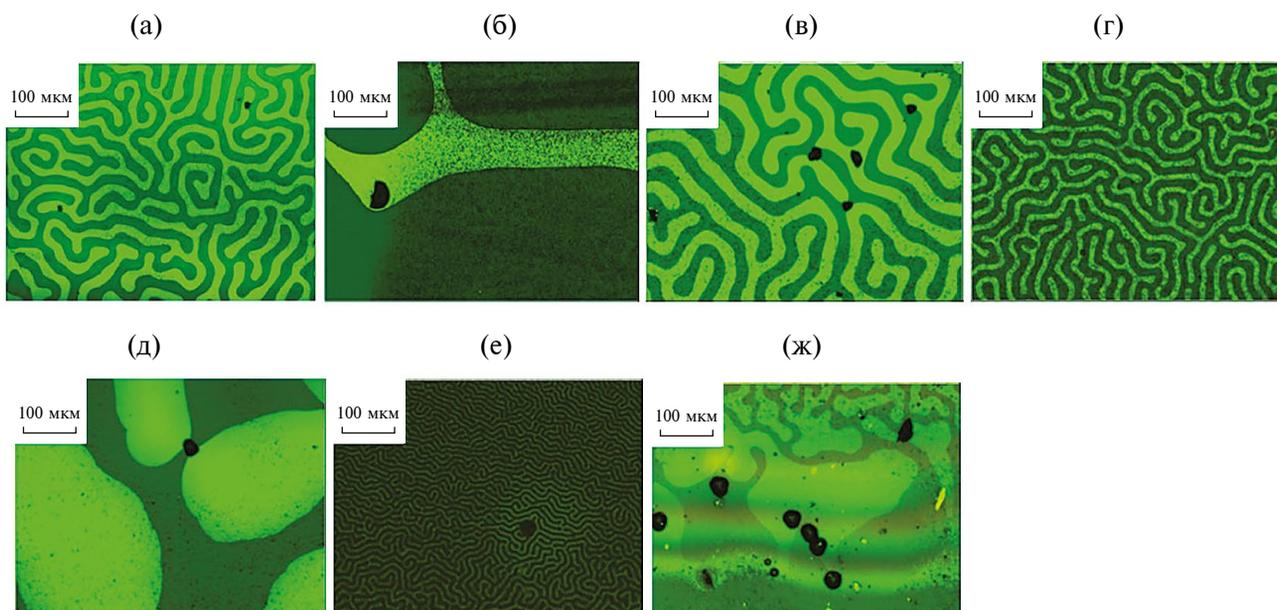


Рис. 5. Вид доменной структуры ЭПФГ $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ при различном значении остаточной толщины: а) $h = 7.6$ мкм (до травления); б) $h = 6.3$ мкм; в) $h = 5.1$ мкм; г) $h = 3.8$ мкм; д) $h = 2.5$ мкм; е) $h = 1.3$ мкм; ж) $h \rightarrow 0$ мкм; з) зависимость периода доменной структуры d от толщины пленки (точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация уравнением (2)).

При уменьшении толщины ЭПФГ в 2 раза ($h = 3.8$ мкм) период d составляет уже 24 мкм, а при толщине ЭПФГ $h = 1.3$ мкм — $d = 10$ мкм. Зависимость периода доменной структуры d от толщины пленки h показана на рис. 5з. Данная зависимость может быть удовлетворительно аппроксимирована уравнением периода открытой доменной структуры в одноосных пленках [27]:

$$d = (\gamma h / 1.7 M_s^2)^{1/2}, \quad (2)$$

где d — период доменной структуры; h — толщина пленки; γ — плотность граничной энергии; M_s — намагниченность насыщения.

Однако при определенных значениях толщины лабиринтная доменная структура пропадает и наблюдаются гигантские области однородной намагниченности (магнитные домены) неправильной “амебовидной” формы. Данное изменение типа доменной структуры может быть связано с уменьшением намагниченности и соответствующим возрастанием поля одноосной магнитной анизотропии $H_a = 2K_u/M_s$ (K_u — константа одноосной анизотропии), что и приводит к резкому увеличению размеров доменов в соответствии с уравнением (2). Подобное изменение типа доменной структуры наблюдается при толщине пленки 6.3 мкм, 2.5 мкм и при $h \rightarrow 0$ мкм. На рис. 5з данные аномалии выделены пунктирным контуром, точки показывают разброс доменов по размеру. Природа данных аномалий будет объяснена далее при анализе магнитооптического гистерезиса.

Особенности ферромагнитного резонанса. Исследования влияния ионного травления на особенности ферромагнитного резонанса исследовали при послойном травлении ЭПФГ состава $(\text{BiY})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$, толщиной 7.6 мкм. На рис. 6 представлены спектры ФМР при направлениях внешнего магнитного поля перпендикулярно ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{n}$) и параллельно плоскости пленки ($\mathbf{B} \perp \mathbf{n}$). Спектры регистрировали после травления слоя ЭПФГ определенной толщины (в легенде к рисункам указана остаточная толщина ЭПФГ).

Для пленки феррит-граната толщиной $h = 7.6$ мкм до ионного травления (рис. 6а) мы наблюдали три резонансных пика (при индукции поля $B_{\text{res}\perp}$ 15.7, 113.9 и 392.4 мТл) в перпендикулярной конфигурации магнитного поля и 1 пик — в параллельной (при $B_{\text{res}\parallel} = 512.7$ мТл). После ионного травления при толщине пленки $h = 6.3$ мкм (стравили слой $l = 1.3$ мкм, рис. 6б) в перпендикулярной конфигурации магнитного поля центральный сигнал резонанса ($B_{\text{res}\perp} = 113.9$ мТл) разделился на два сигнала при

123.7 и 139.9 мТл. Аналогичное разделение резонансного сигнала на два пика наблюдается и для параллельной конфигурации поля ($B_{\text{res}\parallel} = 460.7$ и 527.1 мТл). Дополнительные осцилляции связаны со спин-волновыми возбуждениями. После ионного травления $l = 2.5$ мкм (остаточная толщина пленки $h = 5.1$ мкм, рис. 6в) в параллельной конфигурации магнитного поля наблюдали только один пик ФМР при значении резонансного поля $B_{\text{res}\parallel} = 417.6$ мТл. В перпендикулярной конфигурации магнитного поля обнаружили два пика ФМР: сильный сигнал при $B_{\text{res}\perp} = 194.6$ мТл и слабый — при $B_{\text{res}\perp} = 387.8$ мТл. Для пленки толщиной $h = 3.8$ мкм (рис. 6г) резонансные поля и ширина линий ФМР практически не меняются. После ионного травления $l = 5.1$ мкм (остаточная толщина пленки $h = 2.5$ мкм, рис. 6д) в перпендикулярной конфигурации магнитного поля остается один резонансный сигнал при $B_{\text{res}\perp} = 211.5$ мТл, в параллельной конфигурации — резонансное поле ФМР немного уменьшается $B_{\text{res}\parallel} = 40$ мТл. При уменьшении толщины пленки до $h = 1.3$ мкм (рис. 6е) резонансные поля ФМР в перпендикулярной и параллельной конфигурациях магнитного поля практически не изменились: $B_{\text{res}\perp} = 211.1$ мТл, $B_{\text{res}\parallel} = 406.3$ мТл, однако интенсивность обоих сигналов резко уменьшилась. Аналогичные изменения наблюдали и при $h \rightarrow 0$ мкм (рис. 6ж).

На рис. 6з показана зависимость B_{res} для различных пиков ФМР от толщины l стравленного слоя ЭПФГ. Как видно из графика рис. 6з для параллельной конфигурации магнитного поля можно выделить три основных пика, которые соответствуют резонансным сигналам от различных слоев пленки. Первый, “низкополевой”, резонанс (кривая 1) при $B_{\text{res}\perp} < 20$ мТл соответствует приповерхностному слою (первый слой) и не возникает после ионного травления пленки на глубину $l = 1.3$ мкм ($h = 6.3$ мкм). Второй, “высокополевой”, сигнал (кривая 2) при $B_{\text{res}\perp} = 392.4$ – 384.6 мТл имеет крайне низкую интенсивность резонансной линии и полностью исчезает после травления 5.1 мкм толщины пленки ($h = 2.5$ мкм, второй слой). Третий, “средний”, сигнал при $B_{\text{res}\perp} = 113.9$ мТл наблюдали на всех толщинах пленки вплоть до $h \rightarrow 0$ мкм (третий слой). На начальных этапах травления “средний” сигнал разделяется на два резонансных пика: при $B_{\text{res}\perp} = 113.9$ – 212.3 мТл (кривая 3) и $B_{\text{res}\perp} = 110$ – 125.6 мТл (кривая 4), обусловленных взаимодействием третьего слоя со вторым и первым слоями соответственно. Следует отметить, что исчезновение сигнала 1 и связанного с ним сигнала 4 при толщине пленки $h = 6.3$ мкм,

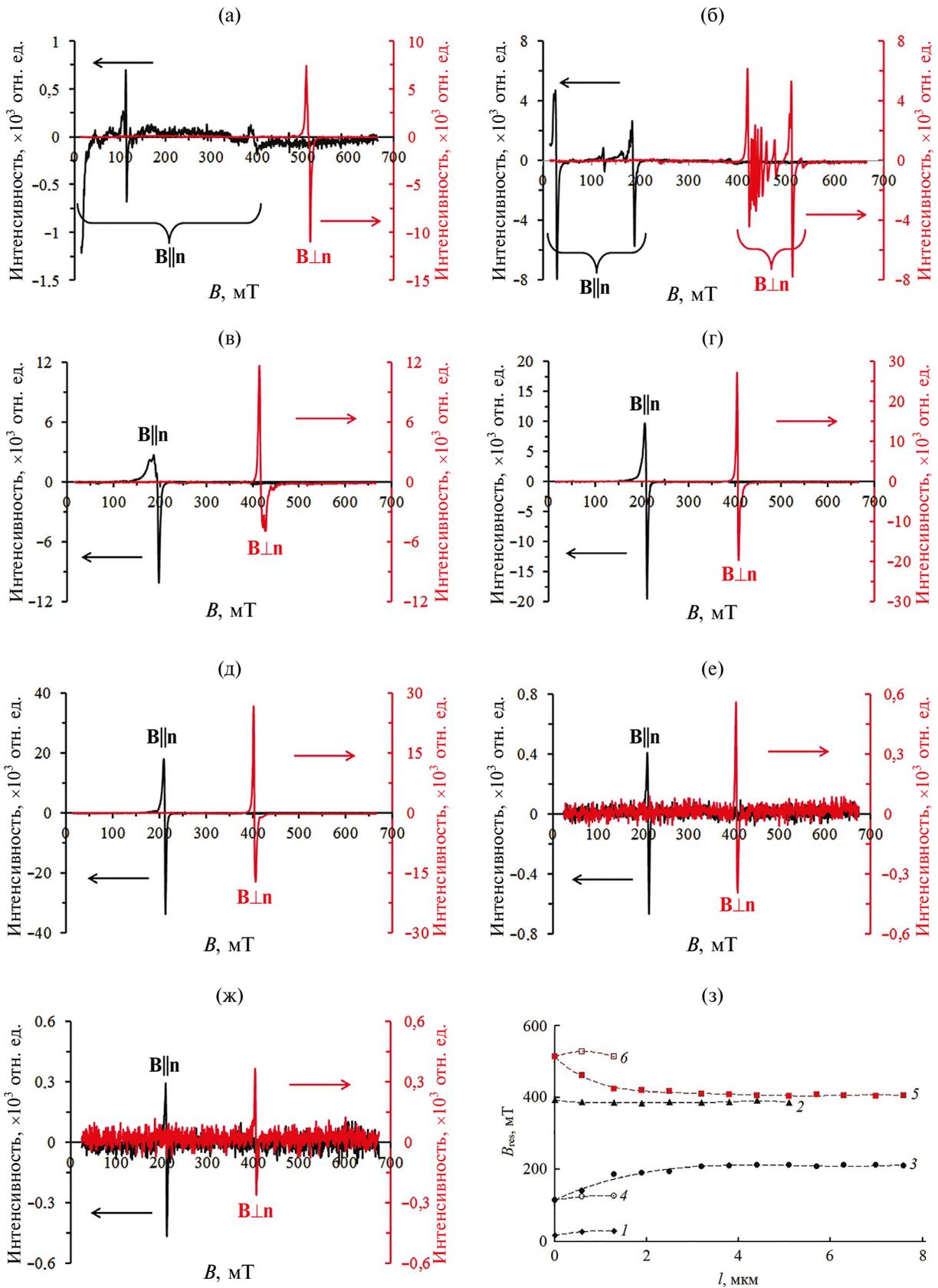


Рис. 6. Резонансные кривые ФМР пленки $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ при перпендикулярном ($B \parallel n$) и параллельном резонансе ($B \perp n$) при послойном ионном травлении: $h = 7.6$ мкм (а); $h = 6.3$ мкм (б); $h = 5.1$ мкм (в); $h = 3.8$ мкм (г); $h = 2.5$ мкм (д); $h = 1.3$ мкм (е); $h \rightarrow 0$ мкм (ж); зависимость B_{res} от толщины стравленного слоя (з).

а также сигнала 2 при $h = 2.5$ мкм, совпадает с наблюдаемыми аномалиями в доменной структуре пленки (рис. 5).

При параллельной конфигурации магнитного поля в исходной пленке наблюдается один пик ФМР, который в процессе травления образца разделяется на два пика: при $B_{\text{res}} \parallel = 403.7\text{--}512.7$ мТл (кривая 5, рис. 6з) и при $B_{\text{res}} \parallel = 512.7\text{--}527.1$ мТл (кривая 6). Сигнал 6 также исчезает после травливания поверхностного слоя на глубину $l = 1.3$ мкм (толщина пленки $h = 6.3$ мкм). Это свидетельствует о том, что природа резонанса 6 обусловлена взаимодействием между поверхностным и внутренними слоями.

Таким образом, анализ доменной структуры и спектров ФМР показал наличие в структуре пленки не менее 3 разных по свойствам слоев. Первый слой находится в приповерхностной области пленки и имеет толщину ~ 1.3 мкм, второй слой расположен на глубине от 1.3 до 5.1 мкм, и третий слой простирается от глубины 5.1 мкм вплоть до границы раздела пленки с подложкой (до $l = 7.6$ мкм). Для анализа природы данных слоев рассмотрим особенности магнитооптического гистерезиса в данной пленке при различном значении h (после ионного травления).

Петли магнитооптического гистерезиса. Анализ особенностей магнитооптического гистерезиса в пленке $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной $h = 7.6$ мкм выполняли с помощью лазерного магнито-поляриметра ($\lambda = 650$ нм) при пошаговом травлении пленки. Вид петель магнитооптического гистерезиса представлен на рис. 7. Видно, что петля гистерезиса даже для исходной пленки (рис. 7а) имеет сложную форму, которая может быть представлена как суперпозиция нескольких петель. Следует отметить, что пленка имеет очень малую коэрцитивность, что обуславливает формирование равновесной лабиринтной доменной структуры пленки при нулевом внешнем поле.

После ионного травливания слоя $l = 1.3$ мкм (рис. 7б, остаточная толщина пленки $h = 6.3$ мкм) наблюдали сильное искажение магнитооптической петли, форма которой четко представляет собой результат наложения “правой” (положительной) прямоугольной петли и “левой” (отрицательной) петли с большим полем насыщения. Т.е. вторая петля аддитивно складывается с первой с учетом “знака” эффекта Фарадея. Присутствие как минимум двух магнитооптических петель, соответствующих эффекту Фарадея с противоположным “знаком”, свидетельствует о наличии в пленке нескольких слоев с разным состоянием относительно точки компенсации магнитных

подрешеток. Отметим, что подобное сильное искажение магнитооптической петли характерно для пленки толщиной, при которой ранее наблюдалась аномалия формы и размера доменной структуры (рис. 5б, 5з) и исчезало разветвление сигналов ФМР (рис. 6б, 6з).

Исходя из этого можно сделать вывод, что граница между слоями обусловлена температурным переходом через точку компенсации в определенной области поперечного профиля пленки. Данное предположение подтверждается видом магнитооптической петли после травливания 2.5 мкм (рис. 7в, $h = 5.1$ мкм). Видно, что петля “перевернулась”, т.е. изменилось направление фарадеевского вращения, что прямо свидетельствует о переходе через точку компенсации. Низкая коэрцитивность пленки приводит также к формированию равновесной лабиринтной доменной структуры (рис. 5в).

Дальнейшее ионное травление пленки на глубину 3.8 мкм (рис. 7г, $h = 3.8$ мкм) снова приводит к деформации магнитооптической петли, обратной по сравнению с рис. 7б, и при травлировании $l = 5.1$ мкм (рис. 7д, остаточная $h = 2.5$ мкм) петля снова “переворачивается” и приобретает почти идеально прямоугольную форму. Следует отметить, что второй переход через точку компенсации также совпадает с наблюдаемыми аномалиями в доменной структуре (рис. 5д, 5з) и исчезновением “высокополевого” сигнала ФМР в перпендикулярной конфигурации магнитного поля. Прямоугольная магнитооптическая петля с высоким значением остаточной намагниченности свидетельствует о сильной одноосной магнитной анизотропии, которая в свою очередь обусловлена снижением намагниченности насыщения M_s при приближении к точке компенсации. Аналогично уменьшение M_s приводит и к увеличению размеров магнитных доменов в соответствии с формулой (2), которые и мы наблюдали в виде аномалий доменной структуры.

Дальнейшее травление пленки до толщины $h = 1.3$ мкм (рис. 7е) снова приводит к формированию “прямой” магнитооптической петли с низкой коэрцитивностью и равновесной лабиринтной доменной структуры. Травление пленки до сверхмалых толщин (рис. 7ж, $h \rightarrow 0$ мкм) приводит к некоторому искажению петли магнитооптического гистерезиса, связанному с изменением типа магнитной анизотропии, которая снова приводит к образованию крупных магнитных доменов. Однако в данном случае изменение “знака” эффекта Фарадея и перехода через точку компенсации не происходит.

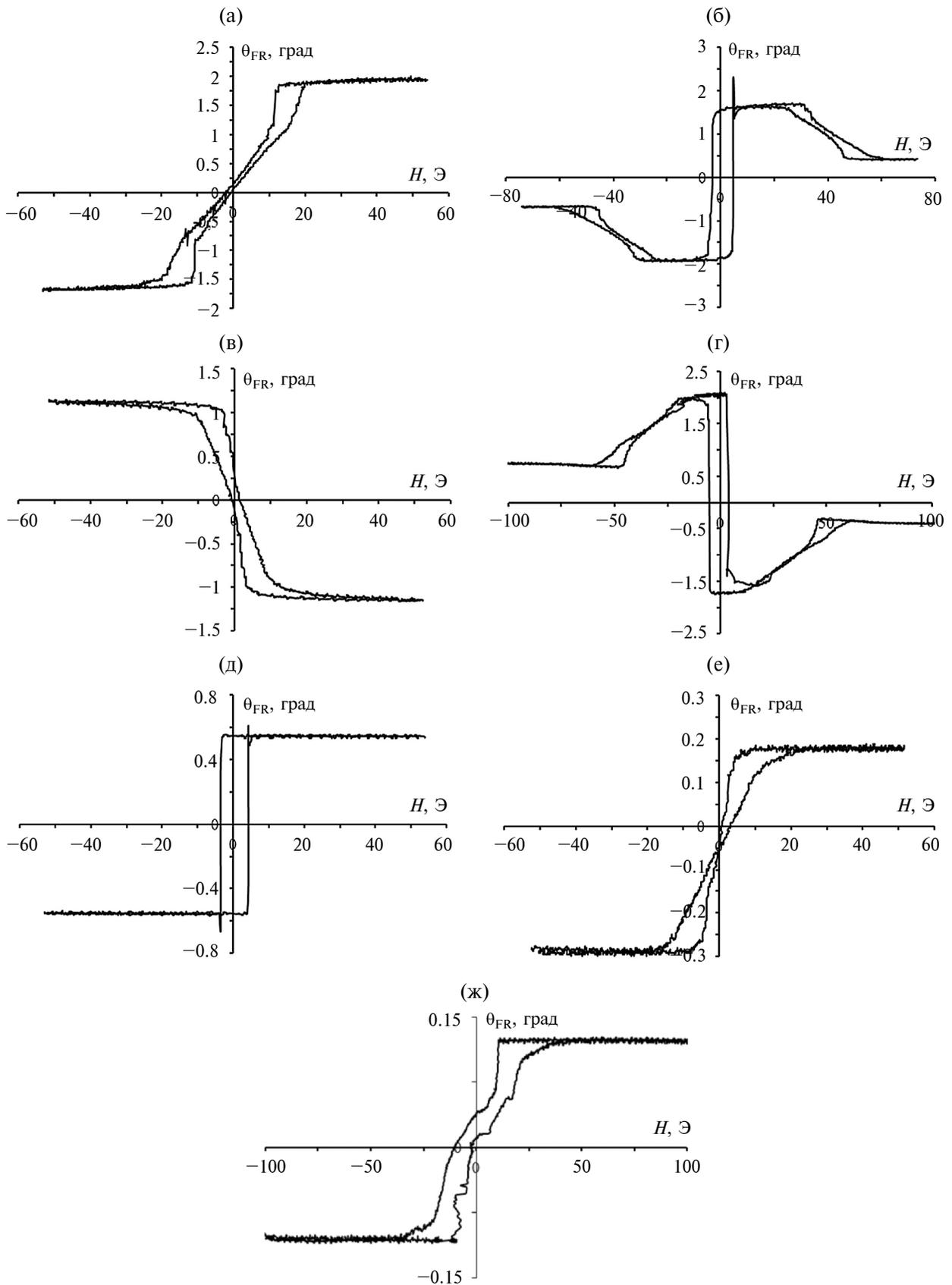


Рис. 7. Петли гистерезиса пленки $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ при послойном ионном травлении: $h = 7.6$ мкм (а); $h = 6.3$ мкм (б); $h = 5.1$ мкм (в); $h = 3.8$ мкм (г); $h = 2.5$ мкм (д); $h = 1.3$ мкм (е); $h \rightarrow 0$ мкм (ж).

Очевидно, наличие подобных слоев с разным состоянием относительно точки компенсации при заданной температуре обусловлено градиентом физико-химических свойств пленки, сформированным в процессе ее эпитаксиального роста [28–30]. Слои в объеме пленки на глубине 1.3–6.3 мкм и 6.3–7.6 мкм, видимо, образованы с градиентом примесных элементов Al и Ga, которые замещают ионы железа в тетраэдрических позициях структуры феррит-граната. Приповерхностный слой на глубине до 1.3 мкм отличается, как правило, высоким содержанием Вi, что приводит к изменению параметра решетки.

Следует отметить, что указанные выше границы изменения физических свойств пленки справедливы только при комнатной температуре 23–25°C, поскольку нагрев приведет к сдвигу данных границ (рис. 8). Схема на рис. 8а демонстрирует принцип смещения межслойных границ при изменении температуры. Функцией $T_{\text{comp}}(x)$ условно показан предполагаемый гра-

диент точки компенсации вдоль поперечного профиля пленки. При температуре T_{room} точки пересечения с функцией $T_{\text{comp}}(x)$ соответствуют границам слоев (пунктир 1), но при изменении температуры на T_{heat} точки пересечения и, соответственно, границы слоев смещаются (пунктир 2). На рис. 8б показан вид доменной структуры пленки $(\text{YBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ толщиной $h = 7.6$ мкм при ионном травлении в виде ступеньки (граница травления отмечена пунктиром). Глубина травления отмечена пунктиром). Глубина травления в области *A* составляет 1.3 мкм, а в области *B* — 3.8 мкм. Область *A* соответствует переходу через точку компенсации при комнатной температуре (точка *A* на диаграмме рис. 8а) и демонстрирует описанную выше крупную доменную структуру. Область *B* соответствует состоянию пленки ниже точки компенсации (точка *B* на диаграмме рис. 8а). После нагревания пленки примерно на 20°C (рис. 8в) происходит переход указанных областей в точки *A'* и *B'*, соответственно, т.е. область *A'* переходит в состояние выше точки компенсации, а область *B'* остается в состоянии

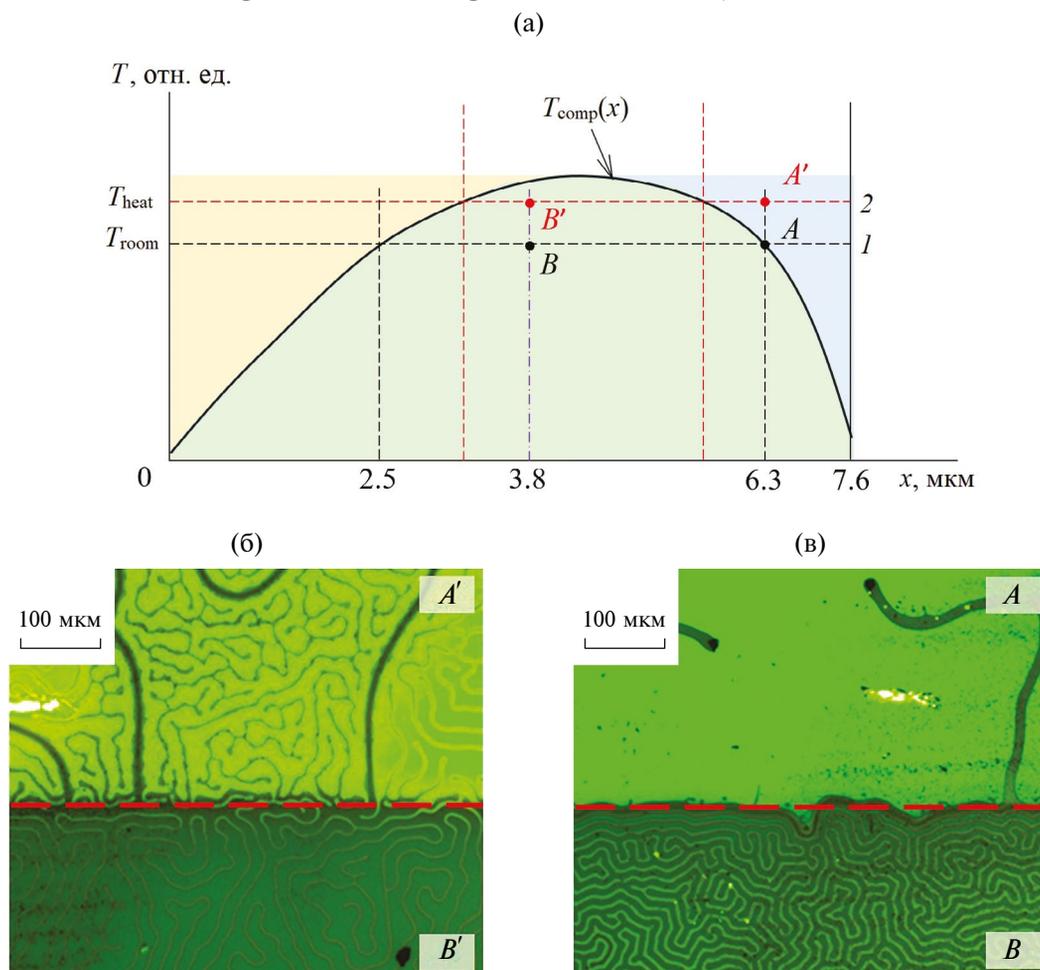


Рис. 8. Схема формирования слоев за счет градиента точки компенсации вдоль поперечного профиля пленки (а), граница зоны травления при комнатной температуре (б) и после нагрева на 20°C (в), перепад глубины травления 1.3 мкм сверху (области *A* и *A'*) и 3.8 мкм снизу (области *B* и *B'*).

ниже точки компенсации. Следует отметить, что области A' и B' расположены примерно на одинаковом расстоянии от межслойной границы и демонстрируют схожую доменную структуру: для области A' характерно преобладание одного типа доменов, а для области B' — противоположно ориентированных.

Таким образом, послойное ионное травление ферромагнитных пленок в сочетании с комплексным исследованием магнитных параметров (доменная структура, ФМР, магнитооптика) позволяет оценить степень однородности и структуру пленок, определить возможное наличие слоев и исследовать их свойства.

Подобные градиентные пленки с переменным значением точки компенсации в направлении нормали к поверхности могут быть получены при изменяемых условиях синтеза (температура, скорость вращения подложки, обеднение раствор-расплава в ростовой зоне и т.д.). Данные пленки могут быть использованы в качестве термоуправляемых компонентов магнитооптических, сенсорных, СВЧ- и других устройств. При создании пространственно-неоднородных пленок с градиентом толщины методом неоднородного ионного травления возможно также формирование функциональных элементов с возможностью пространственного (диапазонного) переключения свойств.

Планарное травление через маску

Для создания высокодобротных СВЧ-резонаторов на основе ЖИГ важным фактором является форма профиля эпитаксиальной пленки. Так наличие прямоугольных дефектных сколов пленки и прямых граней, образованных при разделении большого образца ЭПФГ на маленькие части, как

правило, квадратной или прямоугольной формы, приводит к уширению линии ФМР и зашумлению сигнала за счет магнитоэлектрических мод. Немаловажным фактором, влияющим на магниторезонансную добротность ЭПФГ, является наличие поверхностных дефектов, пересыщенных поверхностных слоев и межслойных интерфейсов. Поэтому для повышения СВЧ-добротности резонаторов на основе пленок ЖИГ применяют метод ионного травления для придания определенной планарной формы пленке с плавными бездефектными краями без прямолинейных границ (как правило, в форме диска), а также послойное удаление поверхностных слоев с дефектами структуры и состава.

Анализ влияния планарных размеров и формы ЭПФГ на особенности ФМР проводили на примере пленки железиттриевого граната $(YLa)_3Fe_5O_{12}$ толщиной $h = 2.4$ мкм, вырезанной в форме квадрата размером 4×4 мм. При ионном травлении использовали маски в виде дисков диаметром 1.5 и 2.0 мм из монокристалла $Gd_3Ga_5O_{12}$ толщиной 500 мкм. Профиль травления исследовали с помощью зондового профилометра. На рис. 9а показан снимок вытравленного диска, соответствующий профиль травления показан на рис. 9б.

Высота вытравленного диска (профиля) составляет 4.3 мкм, а ширина 2.06 мм. На профиле сформированной поверхности можно видеть резкие пики и провалы вблизи края зоны травления (рис. 9б). Данные скачки являются приборными артефактами и связаны с особенностями движения зонда вблизи резкой ступени со значительным перепадом высоты.

Далее на поверхность вытравленного диска диаметром 2 мм накладывали маску диаметром 1.5 мм и цикл ионного травления повторялся.

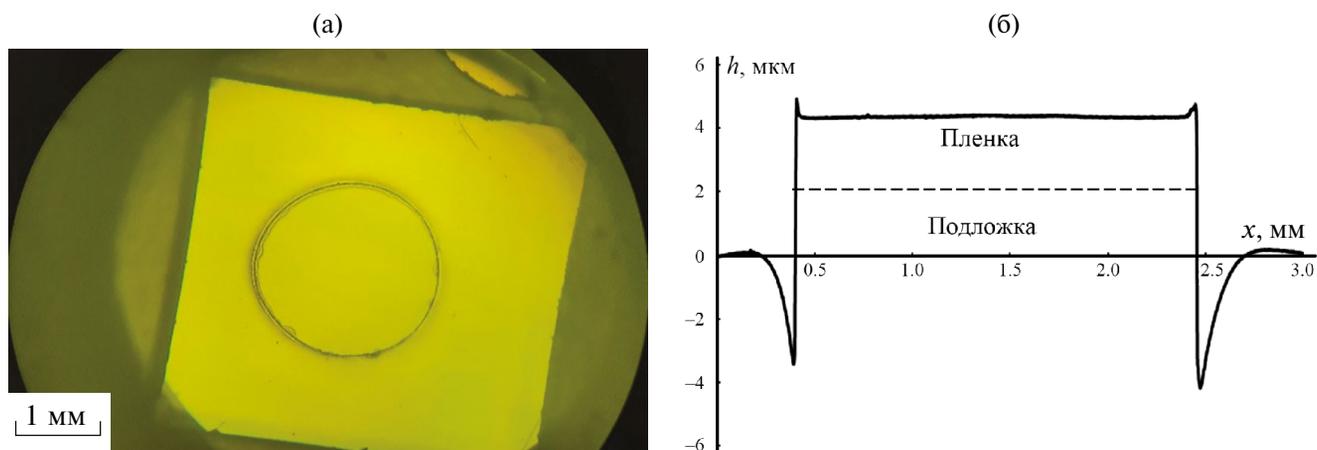


Рис. 9. Образец с 3D-профилем круглой формы (пленка $(YLa)_3Fe_5O_{12}$, $h = 2.4$ мкм): а — фото структуры с круглым профилем; б — профиль сформированной поверхности.

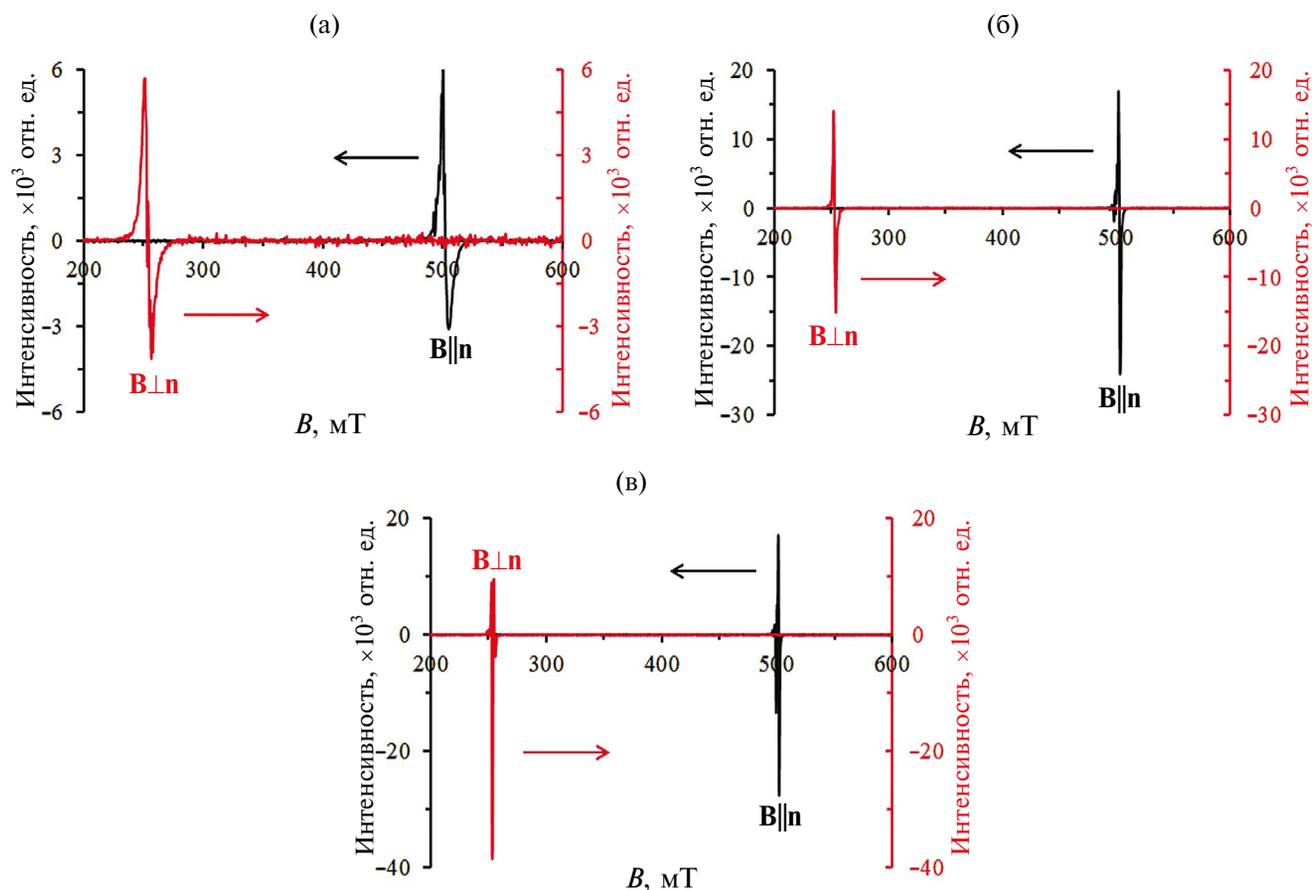


Рис. 10. Резонансные кривые ФМР (пленка $(YLa)_3Fe_5O_{12}$, $h = 2.4$ мкм) для перпендикулярного ($B_{\perp n}$) и параллельного резонанса ($B_{\parallel n}$): а — до травления, квадрат 4×4 мм, б — после вытравливания круглого диска $d = 2$ мм и в — $d = 1.5$ мм.

В результате травления получался диск аналогичного диаметра. После каждого этапа травления были исследованы особенности ФМР. Результаты исследования представлены на рис. 10. Видно, что после травления значительно снижаются шумы, но резонансные поля меняются не значительно. Так при перпендикулярной конфигурации магнитного поля $B_{\text{res}\perp}$ меняется от 502.5 до 501.3 мТл, а при параллельной — от 253.4 до 253 мТл. Ширина линий ФМР ΔB , наоборот, существенно уменьшается. Для исходного образца (рис. 10а) ΔB в перпендикулярной конфигурации магнитного поля составляет 3.9 мТл, а в параллельной — 5.9 мТл. При вытравливании диска диаметром 2 мм (рис. 10б) ΔB в перпендикулярной конфигурации магнитного поля уменьшается до 1.6 мТл, а в параллельной — до 2 мТл. В случае диска диаметром 1.5 мм (рис. 9в) ширина линии ФМР уменьшается до 1.3 мТл и 0.7 мТл соответственно.

Таким образом, планарная форма и размер ЭП-ФГ оказывают существенное влияние на особенности возбуждения ФМР. Так изменение формы

пленки с квадрата на круг привело к уменьшению ширины резонансной линии более чем в 2.5 раза, а последующее уменьшение диаметра круга на 25% уменьшило ΔB еще в 1.5–2.5 раза. В итоге, в перпендикулярной конфигурации магнитного поля ширина линии ФМР суммарно уменьшилась в три раза, а в параллельной — более чем в восемь раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние ионного травления монокристаллических пленок катион-замещенных феррит-гранатов на их структурные, магнитные, оптические и магнитооптические характеристики. Показано, что пространственно-однородное травление ионами Ag^+ поверхности монокристаллического гадолиний-галлиевого граната (которые используют в качестве подложек для синтеза пленок феррит-гранатов) приводит к уменьшению шероховатости более чем в шесть раз вплоть до 0.4 нм, что составляет меньше параметра решетки граната.

При пространственно-неоднородном ионном травлении монокристаллической эпитаксиальной пленки висмут-замещенного феррит-граната морфология поверхности сохраняется на всех участках профиля травления и практически не зависит от глубины и скорости травления. Исследование оптических и магнитооптических характеристик пленки на разных участках профиля неоднородного травления показало, что в монокристаллических (эпитаксиальных) пленках феррит-гранатов ионное травление не ухудшает оптическое пропускание и не разрушает структуру граната вплоть до толщины в несколько десятков нанометров (эффект Фарадея сохраняется).

Методом послойного ионного травления исследована структурная и магнитная однородность специально выращенных пленок ферритов гранатов с точкой компенсации. Показано, что в таких пленках происходит образование слоистой структуры, связанной с возможным градиентом состава по толщине пленок и соответствующим изменением температуры компенсации магнитных моментов.

Исследование доменной структуры показало, что с уменьшением толщины пленки период лабиринтной доменной структуры в целом монотонно уменьшается в соответствии с теорией для открытых доменных структур, однако при определенных значениях толщины лабиринтная доменная структура пропадает и возникают гигантские области однородной намагниченности (магнитные домены) неправильной “амебообразной” формы. Данное изменение типа доменной структуры обусловлено изменением магнитных параметров в окрестности точки компенсации железных подрешеток феррита.

Анализ ФМР показал наличие сигналов от трех различных слоев, состояние которых меняется относительно точки компенсации, а границы слоев соответствуют переходу через точку компенсации. Анализ магнитооптических петель гистерезиса при послойном травлении ЭПФГ подтвердил наличие таких слоев. Это выражается в сильном искажении магнитооптической петли гистерезиса, форма которой четко представляет собой результат суперпозиции “правой” (положительной) прямоугольной петли и “левой” (отрицательной) петли с большим полем насыщения, при этом переход из одного слоя в другой сопровождался инверсией петли (эффект Фарадея менял “знак”). Показано, что положение границ слоев можно изменять за счет изменения температуры образца, что свидетельствует о градиентном распределении температуры компенсации вдоль поперечного профиля пленки.

Показано, что методом ионного травления ферритовых пленок можно создавать на их основе планарные структуры в виде дисков, которые показывают более высокую СВЧ-добротность. Так изменение формы пленки с квадрата на диск привело к уменьшению измеряемой ширины линии ФМР более чем в 2.5 раза, а уменьшение диаметра диска на 25% уменьшило ширину линии в 1.5–2.5 раза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

А.А. Сыров выражает благодарность за финансовую поддержку в виде гранта Государственного Совета Республики Крым, постановление № п653-2/23 от 30.01.2023.

С.В. Томилин, Т.В. Михайлова и А.Н. Шопошников выражают благодарность за финансовую поддержку в виде гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-20154, <https://rscf.ru/project/19-72-20154/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golubev L.V., Kirin D.V., Polozov A.Yu., Popkov A.F., Red'ko V.G., Vorotnikova N.V., Zvezdin K.A. // *Proceeding of the Institute of Physics and Technology HAS*. 1997. V. 13. P. 1.
2. Tang D.D., Wang P.K., Speriosu V.S., Le S., Kung K.K. // *IEEE Trans. Magn.* 1995. V. 31. № 6. P. 3206. <https://www.doi.org/10.1109/20.490329>
3. Мокляк В.В. // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2015. Т. 18. № 1. С. 62 <https://www.doi.org/10.17073/1609-3577-2015-1-62-68>
4. Бучельников В. Д., Даныпин Н. К., Линник А. И., Цымбал Л. Т., Шавров В. Г. // *ЖЭТФ*. 2002. Т. 122. № 1. С. 122.
5. Bogun P.V., Gusev M.Yu., Kandyba P.E., Kotov V.A., Popkov A.F., Sorokin V.G. // *Solid State Phys.* 1985. V. 27. № 6. P. 2776.
6. Тихонов В.В., Литвиненко А.Н., Садовников А.В., Никитов С.А. // *Известия РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 10. С. 1389. <https://www.doi.org/10.7868/S0367676516100252>
7. Изотов А.В., Беляев Б.А., Соловьев П.Н., Боев Н.М. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2018. Т. 61. № 12. С. 153.
8. Adachi N., Denysenkov V.P., Khartsev S.I., Grishin A.M., Okuda T. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 5. P. 2734.
9. Тихонов В.В., Губанов В. А. // *Известия высших учебных заведений. ПНД*. 2022. Т.30. № 5. С. 592. <https://www.doi.org/10.18500/0869-6632-003005>
10. Зигерт А.Д., Дунаева Г.Г., Сдобняков Н.Ю. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021. № 13. С. 134. <https://www.doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.134>

11. *Ткалич А.К.* Влияние точечных дефектов и концентрационных неоднородностей на свойства монокристаллических пленок магнитных гранатов: Дис. канд. физ.-мат. наук. Москва, 1992. 153 с.
12. *Арзамасцева Г.В., Балбашов А.М., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г., Темиряева М.П., Темиряев А.Г.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. № 4. С. 793.
13. *Костишин В.Г., Морченко А.Т., Читанов Д.Н., Трухан В.М.* // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2012. № 3. С. 29. <https://www.doi.org/10.17073/1609-3577-2012-3-29-34>
14. *Протасов Е.А.* // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. С. 1130. <https://www.doi.org/10.21883/jtf.2019.07.47812.428-18>
15. *Вишневский В.Г., Михерский Р.М., Дубинко С.В.* // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. № 2. С. 96.
16. *Lugovskoy N., Berzhansky V., Glechik D., Prokоров A.* // J. Phys.: Conf. Series. 2018. V. 1124. P. 051063. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1124/5/051063>
17. *Ветошко П.М., Гусев Н.А., Чепурнова Д.А., Самойлова Е.В., Звездин А.К., Коротаева А.А., Белотелов В.И.* // Медицинская техника. 2016. № 4 (298). С. 15.
18. *Томилини О.А., Сыров А.А., Томилини С.В., Бержанский В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2022. № 10. С. 29. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096022100156>
19. *Ветошко П.М., Гусев Н.А., Чепурнова Д.А., Самойлова Е.В., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М., Звездин А.К., Коротаева А.А., Белотелов В.И.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 16. С. 64. <https://www.doi.org/10.1134/S1063785016080289>
20. *Малоземов А., Слонзуски Дж.* Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. Перевод с английского. М.: Мир, 1982. С. 384.
21. *Кузмичев А.Н., Ветошко П.М., Князев Г.А., Белотелов В.И., Буньков Ю.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 11. С. 749. <https://www.doi.org/10.31857/S1234567820230068>
22. *Мамонов Е.А., Новиков В.Б., Майдыковский А.И., Темиряева М.П., Темиряев А.Г., Федорова А.А., Логунов М.В., Никитов С.А., Мурзина Т.В.* // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 1. С. 41. <https://www.doi.org/10.31857/S0044451023010054>
23. *Ветошко П.М., Звездин А.К., Скиданов В.А., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М., Белотелов В.И.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 9. С. 103.
24. *Vetoshko P.M., Valeiko M.V., Nikitin P.I.* // Sensors and Actuators. A: Phys. 2003. V. 106. P. 270.
25. *Буньков Ю.М.* // Успехи физических наук. 2010. Т. 180. № 8. С. 884. <https://www.doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008m.0884>
26. *Буньков Ю.М., Клочков А.В., Сафин Т.Р., Сафуллин К.Р., Тагиров М.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. № 1. С. 43. <https://www.doi.org/10.1134/S0021364019010065>
27. *Кринчик Г.С.* Физика магнитных явлений. М.: МГУ, 1976. С. 367.
28. *Шапошников А.Н., Бержанский В.Н., Прокопов А.Р., Милюкова Е.Т., Каравайников А.В.* // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского Серия "Физика". 2009. Т. 22 (61). № 1. С. 127.
29. *Томилини С.В., Федоренко А.А., Бержанский В.Н., Томилини О.А.* // Известия РАН. Серия физическая. 2022. Т. 86. № 5. С. 655. <https://www.doi.org/10.31857/S0367676522050271>
30. *Федоренко А.А., Бержанский В.Н., Каравайников А.В., Шапошников А.Н., Прокопов А.Р.* // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. № 2. С. 352. <https://www.doi.org/10.1134/S1063784221020110>

Structural, Optical and Magnetic Properties of Iron-Garnet Films after Ionic Etching

S. V. Tomilin^{1,*}, A. A. Syrov^{1,**}, T. V. Mikhailova^{1,***}, S. D. Lyashko¹,
A. N. Shaposhnikov¹, A. G. Shumilov¹, E. Yu. Semuk¹, A. A. Fedorenko¹, V. N. Berzhansky¹,
O. A. Tomilina¹

¹*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia*

*e-mail: tomilin_znu@mail.ru

**e-mail: anatoly199824@rambler.ru

***e-mail: tatvladismikh@cfuv.ru

The experimental results of studying the influence of ion etching of cation-substituted iron-garnets single-crystal films on their structural, magnetic, optical and magneto-optical properties are presented in article. It has been shown, that the ionic etching of the surface of single-crystalline garnets significantly decrease the surface roughness. An analysis of the domain structure, ferromagnetic resonance spectra, and magneto-optical hysteresis loops in a bismuth-substituted iron-garnet epitaxial film during layer-by-layer ion etching showed the presence of three different layers, the state of which changes relative to the compensation point, and the interlayer interfaces correspond to the transition through the compensation point. It has been shown, that the position of interlayer interfaces can be changed by the sample temperature changing. The investigation of optical and magneto-optical characteristics showed that in single-crystalline (epitaxial) films of iron-garnets the ion etching does not impair optical transmission and does not destroy the garnet structure up to a thickness of tens of nanometers (the Faraday effect is retained).

Keywords: ionic etching, domain structure, iron-garnet, magneto-optical effect, edge profile, masking.

УДК 537.5

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА И МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА, НАНЕСЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ СПОСОБОМ

© 2024 г. А. В. Проказников^{а,*}, В. А. Папорков^{б,**}, Р. В. Селюков^а,
С. В. Васильев^а, О. В. Савенко^б

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150007 Россия
^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: prokaznikov@mail.ru

**e-mail: pva@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 22.03.2024 г.

В пленочных наноструктурах на основе кобальта и буферных слоев металлов группы хрома, сформированных методом магнетронного распыления, обнаружены особенности проводимости буферных слоев различной толщины и магнитооптического отклика пленок кобальта на вольфраме. Анализ данных электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, магнитооптических измерений свидетельствует о специфике строения и свойств пленок вольфрама, сопротивление которых зависит от их толщин и определяется переносом заряда между кристаллитами. В наноструктурах на основе слоев вольфрам/кобальт отсутствует магнитная анизотропия.

Ключевые слова: магнетронное распыление, тонкие пленки, кобальт, хром, молибден, вольфрам, магнитооптический эффект Керра, удельное сопротивление, рентгеновская рефлектометрия, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096024100066, EDN: SHMJVU

ВВЕДЕНИЕ

Магнетронный способ нанесения тонких слоев металлов группы хрома (хром, молибден, вольфрам) в настоящее время является одним из основных ввиду целого ряда преимуществ по сравнению с другими методами осаждения [1]. Магнетронный способ нанесения тонких слоев соответствующих материалов позволяет контролировать характеристики формируемых наноструктур [2]. Кроме того, имеется возможность модификации свойств систем посредством воздействия ионными пучками (например, [3, 4]). Соответствующим подбором режимов магнетронного нанесения слоев, например вольфрама, можно добиться структурирования металличе-

ской пленки в широких пределах, которая может быть колончатой, дендритной, зернистой [5]. Тонкие пленки таких металлов, как хром, молибден, вольфрам, интересны тем, что, во-первых, позволяют сформировать магнитные структуры на основе кобальта в элементах магнитной памяти с осью анизотропии, расположенной в плоскости пленки кобальта [6]. Во-вторых, в этих материалах наблюдаются волны зарядовой и спиновой плотности [7], в-третьих, модификации вольфрама применяют для детектирования темной материи в чувствительных болометрах [8]. Исследование хрома и металлов его группы (Cr, Mo, W) обусловлено наличием, в частности, в хrome волн зарядовой и спиновой плотности,

что определяет при комнатной температуре его антиферромагнитные свойства (температура Нееля хрома $T_N = 311$ К [9]). Формирование таких волн связано с особым строением поверхности Ферми (например, [9, 10]). Волны зарядовой плотности наблюдаются также в слоистых соединениях дихалькогенидов переходных элементов типа MX_2 , где $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ и $X = \text{Se}, \text{Te}, \text{S}$. Причина их формирования связана с особыми геометрическими свойствами поверхности Ферми электронов слоистых металлов [11].

Магнетронное нанесение слоев вольфрама привлекает внимание, в частности, ввиду использования его пленок при изготовлении специальных сенсорных устройств для детектирования в физике элементарных частиц, астрофизике, космологии [8]. Магнетронное напыление слоев вольфрама на подложку имеет ряд характерных особенностей, в частности, формируются две фазы — α - и β -фазы, причем возможно одновременное сосуществование этих фаз [12]. Выраженными сверхпроводящими свойствами, необходимыми для формирования чувствительных сенсорных устройств [13], обладает метастабильная β -фаза [5], что позволяет обнаружить труднодетектируемые нейтрино, темную материю, а также использовать ее для детектирования фотонов и других элементарных частиц. Эти факты обуславливают неизменный повышенный интерес к магнетронному напылению нанослоев указанной группы металлов [6].

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки металлов осаждали методом магнетронного распыления на установке SCR-651 Tetra (Alcatel). При распылении мишеней Cr, Mo, W рабочее давление аргона составляло 0.2 Па. Давление в камере было равно 5×10^{-5} Па, высокочастотная мощность на мишени 300 Вт. Пленки Mo и W осаждали на поверхность окисленных пластин Si(100) с толщиной слоя оксида 1 мкм, пленки Cr — на поверхность неокисленных пластин кремния при температуре 300 К с плавающим потенциалом на подложке. Толщину слоя оксида измеряли интерференционным методом на микроспектрофотометре MPV SP Leitz.

Съемку дифрактограмм в режиме θ – 2θ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием трубки с медным анодом и графитового кристалла-монокроматора. Рентгеновскую рефлектометрию выполняли с помощью дифрактометра ARL X'TRA. Изображения поверхности получены в растровом электронном микроскопе

(РЭМ) Supra-40 (Carl Zeiss). Удельное сопротивление металлических пленок измеряли стандартным четырехзондовым методом.

В работе исследовали магнитооптические петли гистерезиса и угловые зависимости амплитудных значений магнитооптического экваториального эффекта Керра. Исследования проводили при комнатной температуре согласно методике, детально изложенной в [14]. Образец помещали между полюсами электромагнита, создающего синусоидальное магнитное поле частотой $\nu = 30$ Гц с амплитудой до 500 Э, достаточной для магнитного насыщения образца [14]. Поляризованный в плоскости падения (p -волна) лазерный пучок света диаметром 1 мм падал на поверхность пленки под разными углами в стандартной конфигурации для измерений магнитооптического экваториального эффекта Керра, направление магнитного поля было перпендикулярно плоскости падения. Измеряли величину

$$\delta = \Delta I / I(0), \quad (1)$$

где $\Delta I = I(H) - I(0)$. Здесь $I(H)$ — интенсивность света, отраженного от намагниченной поверхности, а $I(0)$ — интенсивность света, отраженного от ненамагниченной поверхности, H — напряженность магнитного поля, $H = H_m \sin(2\pi\nu t)$, H_m — амплитуда напряженности магнитного поля, t — время. Значение ΔI пропорционально намагниченности образца, $I(0)$ пропорционально постоянной составляющей тока. Зависимость величины δ от напряженности магнитного поля $\delta(H)$ представляла собой магнитооптическую петлю гистерезиса. Длина волны когерентного излучения лазера составляла $\lambda = 633$ нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе обнаружена специфика магнитных свойств двухслойных пленочных наноструктур на основе кобальта и буферных слоев металлов группы хрома (хрома, молибдена, вольфрама), сформированных методом магнетронного распыления. Свойства буферных слоев тонких металлических пленок оказывают влияние на характер магнитооптического отклика верхнего слоя кобальта, в частности, на наличие или отсутствие магнитной анизотропии, которая отсутствует только у наноструктур на основе пленок вольфрама по сравнению с другими материалами (хром, молибден). Электронная микроскопия показала однородную поверхность наноструктур на основе хрома и молибдена и неоднородную в случае вольфрама (рис. 1). Проведенные исследования

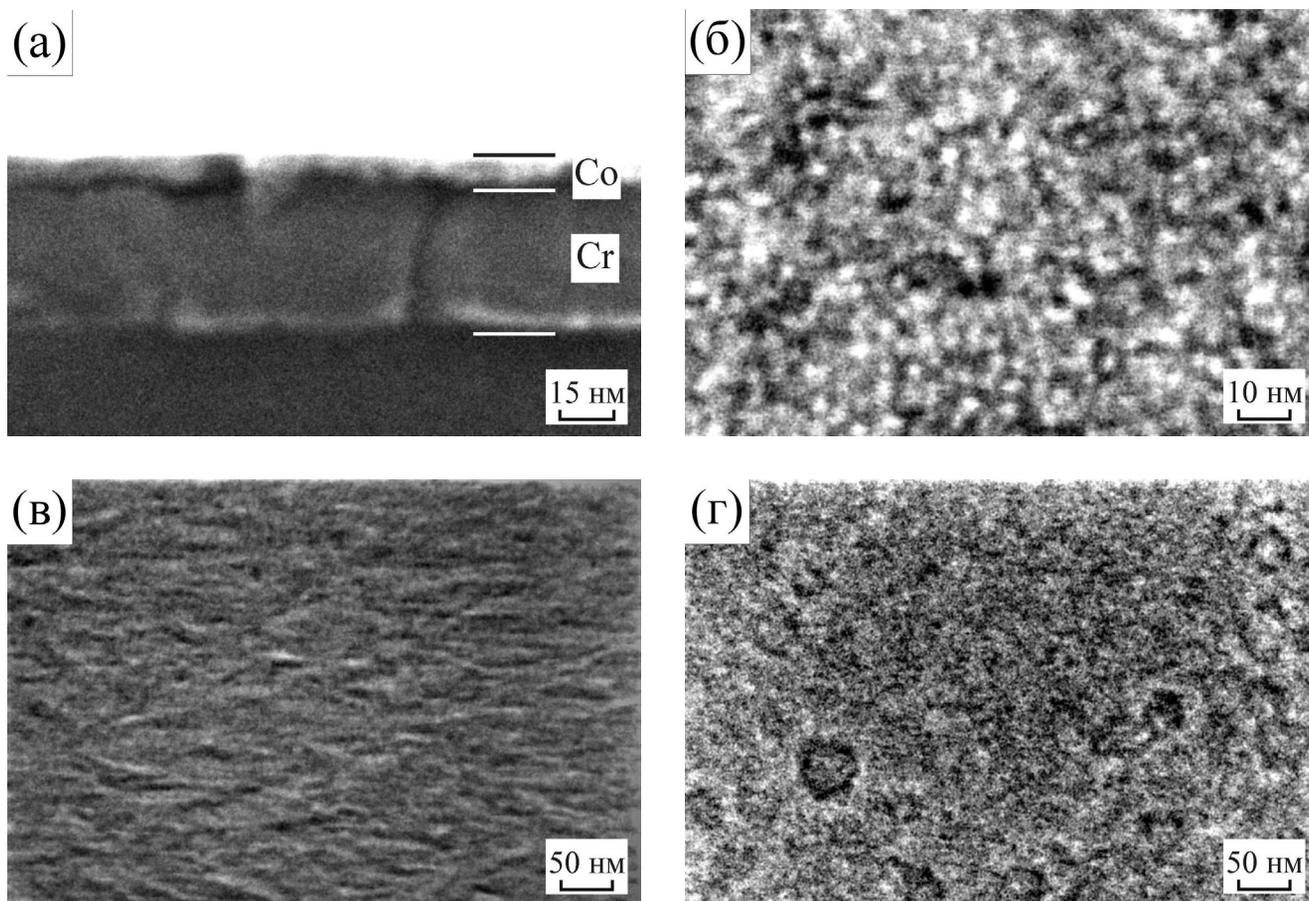


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного склола системы Co(6 нм)/Cr(50 нм)/Si (а), поверхности Co(6 нм)/Cr(50 нм)/Si (б, в), Co(6 нм)/W(20 нм)/SiO₂ (г).

продемонстрировали качественное сходство сформированных систем Co/Cr/Si и Co/Mo/SiO₂.

Изображения поверхности кобальта большого разрешения позволяют зафиксировать зернистую структуру пленки Co толщиной порядка 6 нм. Поверхность пленок хрома и молибдена толщиной 50 нм (до нанесения слоя Co) достаточно однородная (рис. 1в), а пленок вольфрама (до нанесения слоя Co) толщиной 20 нм неоднородная (рис. 1г) — имеет островковые формирования. В настоящей работе были проведены многочисленные исследования различных тонкопленочных структур, в частности, вольфрама, которые свидетельствуют о воспроизводимости отмеченных закономерностей.

По данным рентгенофазового анализа в пленках вольфрама присутствуют две фазы (рис. 2). На дифрактограмме Co/Cr/Si (рис. 2а) наблюдается только пик Cr 110 при $2\theta \sim 44.6^\circ$. В случае Co/Mo/SiO₂/Si наблюдаются пик Mo 110 при $2\theta \sim 40.3^\circ$. На дифрактограмме образца Co/W/SiO₂/Si присутствуют пики β -W 200, 210, 211, а также пик α -W 110 при $2\theta \sim 40^\circ$, который полно-

стью не разрешается относительно пика β -W 210 (рис. 2в). Вертикальными линиями на рисунке указаны табличные положения дифракционных пиков Cr, Mo, α -W, а также положения пиков β -W [15].

Исследования дифрактограмм при малых углах рассеяния позволили зарегистрировать осцилляции интенсивности и определить толщины пленочных покрытий (рис. 3). Осцилляции появляются при достаточно хорошем качестве поверхности пленки, так как связаны с интерференцией коротковолновых рентгеновских лучей, отраженных от нижней и верхней поверхностей пленки [16]. Любые неоднородности поверхности масштабов рентгеновской длины волны приводят к исчезновению осцилляций [16].

Из анализа положений экстремумов осцилляций Киссига может быть оценена толщина пленки t согласно следующей формуле [17]:

$$\sin^2 \theta_n = (n\lambda / 2t)^2 + \sin^2 \theta_c, \quad (2)$$

где θ_n — угол, определяющий положение n -го максимума, n — порядковый номер максимума,

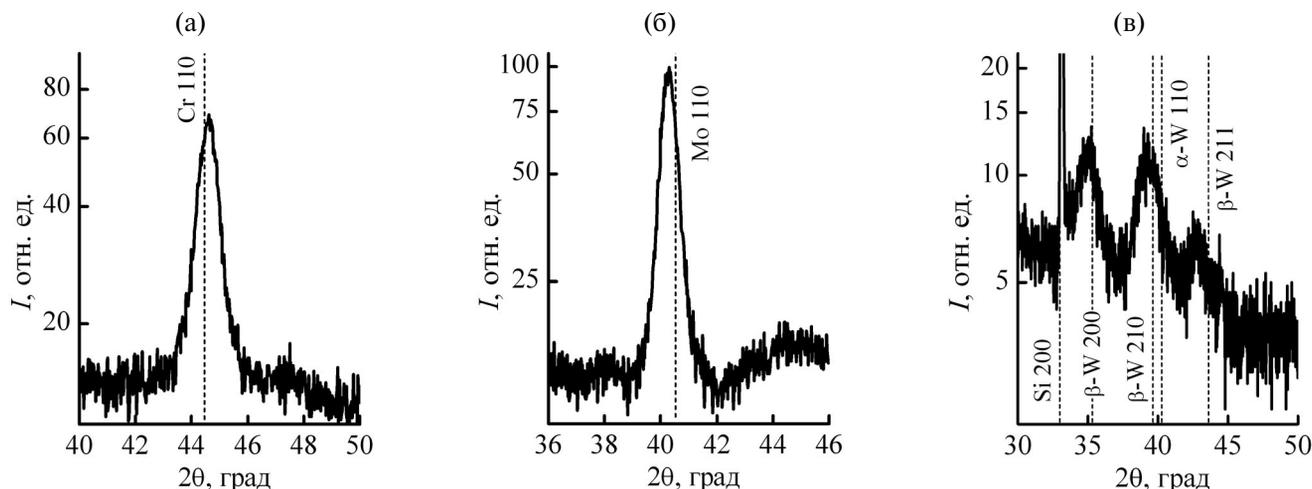


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Co(6 нм)/Cr(50 нм)/Si (а), Co(6 нм)/Mo(50 нм)/SiO₂ (б), Co(6 нм)/W(20 нм)/SiO₂ (в). Вертикальными линиями указаны табличные положения дифракционных пиков Cr, Mo, α-W, а также положения пиков β-W.

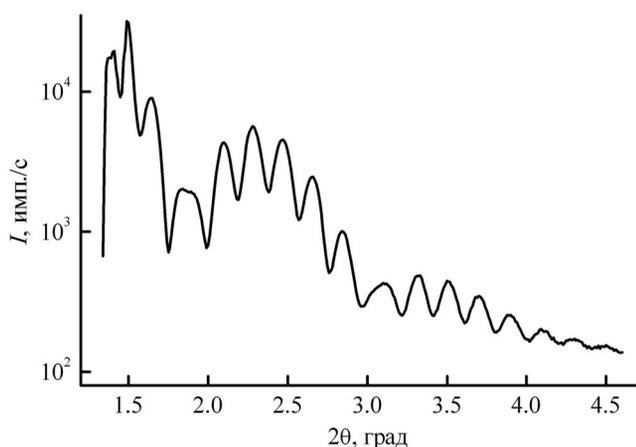


Рис. 3. Дифрактограмма системы Co(6 нм)/Cr(50 нм)/Si при рассеянии на малые углы.

θ_c — критический угол, от которого начинается отсчет порядкового номера максимума, t — толщина пленки, λ — длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

Для исключения неизвестных параметров строили график зависимости $\sin^2\theta_n$ от n^2 согласно формуле (1) и по наклону прямой оценивали толщину металлической пленки. Оценка толщины металлических слоев, полученная по осцилляциям Киссига на основании выражения (1) с помощью быстрого фурье-преобразования, дает, соответственно, для хрома 43.8 ± 4 нм, для кобальта — 8.1 ± 0.8 нм. Оцененная общая суммарная толщина обоих слоев составляет 52 ± 5 нм. Оценки по формуле (1) согласуются в пределах точности с величинами, полученными на основе данных технологических процессов

магнетронного распыления (общая толщина 56 нм, толщина слоя кобальта 6 нм), а также с измерениями поперечного скола образцов Co/Cr/Si (рис. 1а), который дает общую толщину пленки порядка 52 нм.

Магнитооптические измерения свидетельствуют о наличии магнитной анизотропии в плоскости пленок в системах кобальт/хром, кобальт/молибден и ее отсутствии в системе кобальт/вольфрам (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ И ОЦЕНКИ

Сформированные металлические пленки были поликристаллическими. Размеры отдельных кристаллитов, оцененные по ширине пиков дифрактограмм с помощью формулы Шерера, составляли для хрома 9 нм, молибдена — 12 нм, в случае вольфрама размеры кристаллитов разных фаз различаются и составляют 6–9 нм.

Основные характеристики металлов (проводимость, теплопроводность, магнитные свойства) обусловлены строением поверхности Ферми. В случае хрома оно обуславливает наличие волн зарядовой и спиновой плотности [9]. Представленные в научной литературе поверхности Ферми для молибдена и вольфрама (объемно-центрированная кубическая решетка) имеют одинаковые, достаточно сложные структуры [10]. При магнетронном напылении формируются поликристаллические пленки металлов, кроме того, они могут быть многофазными.

Как показывает настоящее исследование, пленки вольфрама могут содержать смесь различ-

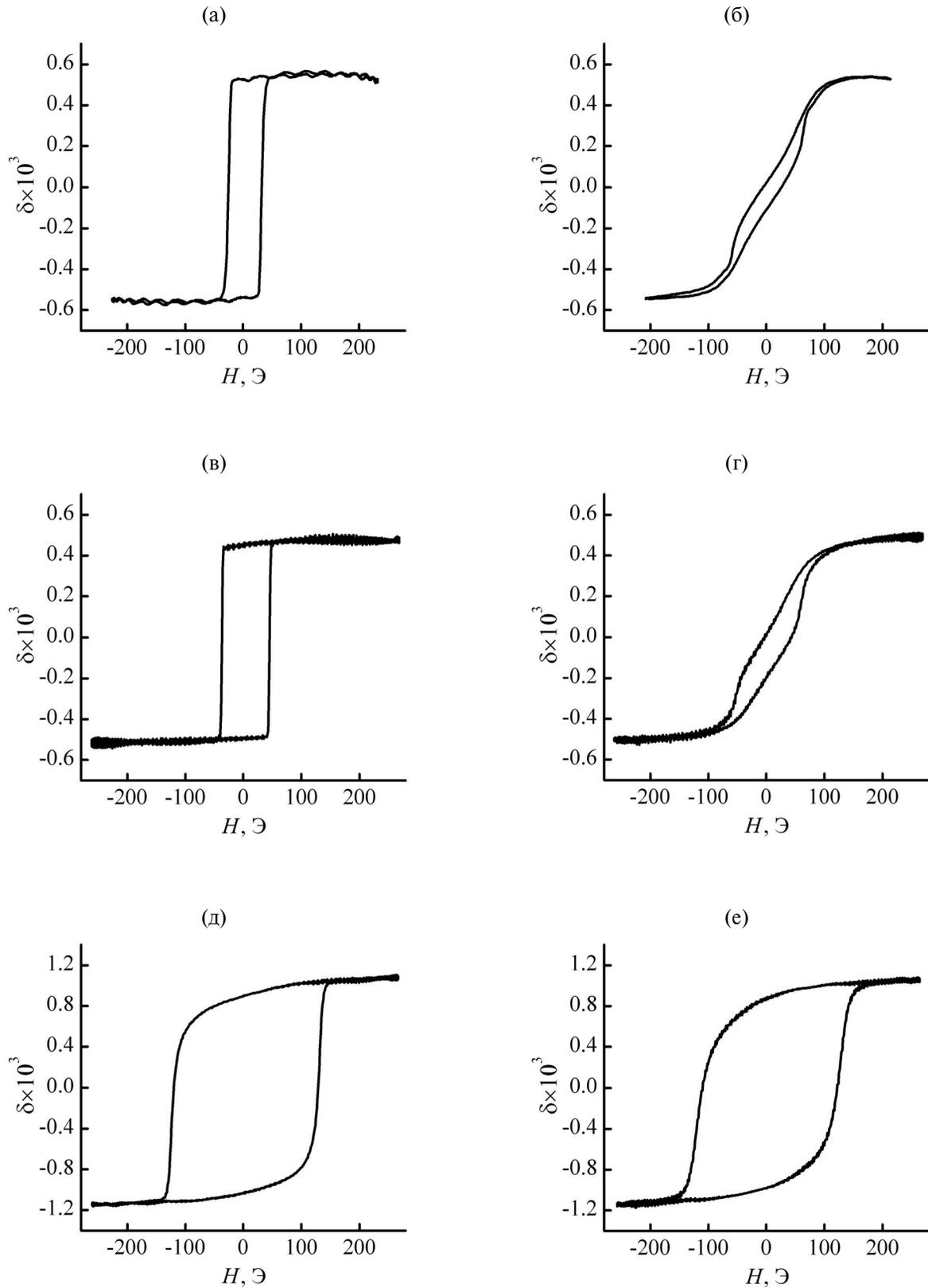


Рис. 4. Магнитооптические петли гистерезиса в экваториальной конфигурации для образцов Co(6 нм)/Cr(50 нм)/Si (а, б), Co(6 нм)/Mo(50 нм)/SiO₂ (в, г), Co(6 нм)/W(20 нм)/SiO₂ (д, е) для осей легкой (столбец слева) и тяжелой намагничивания (столбец справа).

ных фаз, которые обладают различной структурой и разными физическими свойствами, что привлекает повышенный интерес к их дальнейшему изучению. Кристаллическая решетка α -фазы W объемно-центрированная кубическая (ОЦК), параметр элементарной ячейки $a = 0.3159$ нм [18], число формульных единиц (в простых веществах число атомов в элементарной ячейке) $Z = 2$ [19]. Кристаллическая решетка β -фазы W имеет симметрию элементарной ячейки A15 [19, 20] с параметром $a = 0.504$ нм [19, 21], $Z = 8$ [21]. Ввиду меньшей постоянной решетки α -фазы области этой фазы выглядят как лакуны на фоне слоев β -фазы с большей постоянной решетки (рис. 1г). В [21] отмечается, что имеют место четыре модификации вольфрама — помимо аморфной фазы существуют три модификации (α -, β -, γ -фазы), однако в настоящем исследовании надежно фиксируются только две из них, причем наиболее изучена α -фаза. Отметим, что объемные кристаллические структуры различных модификаций вольфрама характеризуются достаточно низкими температурами Кюри (T_c): для α -фазы (ОЦК) $T_c \sim 15$ мК, для β -фазы (A15) $T_c \sim 1\text{--}4$ К [22]. Температуры Кюри пленочных структур на основе вольфрама могут существенно отличаться от температур объемных кристаллов [22]. Пленки вольфрама находятся в напряженном состоянии, т.е. в них имеют место внутренние механические напряжения [12]. Дополнительным фактором, вносящим вклад в механические напряжения в пленках вольфрама, является несоизмеримость параметров элементарных ячеек различных фаз [19]. Внутренние механические напряжения при напылении тонких пленок возникают также при коалесцентном росте кристаллитов согласно механизмам, описанным в [23]. Это приводит к образованию дислокаций и дополнительному рассеянию на них носителей заряда [24]. Наличие дислокаций и вакансий даже в чистом и подвергнутом длительному отжигу образце вольфрама отмечено в [21]. Указанные факты способствуют увеличению удельного сопротивления пленок вольфрама при увеличении механических напряжений, что может, в частности, иметь место в системе, состоящей из двух фаз с несоизмеримыми постоянными решетки, по сравнению с более однородными образцами, содержащими только α -фазу [25]. Отметим также, что удельное сопротивление полученных в работе пленочных структур более чем на порядок превышает сопротивление объемного материала. Наличие внутренних механических напряжений влияет также на температуру перехода в сверхпроводящее состояние [26].

Ранее было проведено исследование электрических свойств, нанесенных магнетронным способом в различных режимах пленок вольфрама и измерены их удельные сопротивления [25] стандартным четырехзондовым методом. Проведенная последующая ионно-плазменная обработка образцов привела к уменьшению их удельного сопротивления за счет фазового перехода из метастабильной β -фазы в α -фазу [25], что зафиксировано в ходе рентгеновских исследований и электронной микроскопии [25].

Проведенные теоретические оценки проводимости и удельного сопротивления свидетельствуют о хорошем согласии с табличными значениями объемного кристаллического α -W. Эффект, связанный с зависимостью проводимости от толщины пленки вольфрама, который был оценен на основании экспериментальных данных [25], находится в хорошем согласии с теорией, развитой в [27].

Проанализируем экспериментальные результаты и их согласие с теоретическими оценками удельного сопротивления объемного вольфрама. Используем выражение для проводимости, представленное в [28]:

$$\sigma = (1/3)e^2[v^2\tau v(\epsilon = \epsilon_F)], \quad (3)$$

где e — заряд электрона, v — скорость электрона (для металла на поверхности Ферми, т.е. v_F), τ — время свободного пробега, $v(\epsilon_F)$ — плотность состояний (на поверхности Ферми), ϵ — энергия электрона, (ϵ_F — энергия Ферми в кристалле). Для объемного вольфрама на основании [29] $v_F = 0.7 \times 10^6$ м/с, $v(\epsilon) = 1.9 \times 10^{47}$ Дж $^{-1}$ ·м $^{-3}$, как будет показано ниже, $\tau \approx 2.5 \times 10^{-14}$ с, поэтому получаем оценку удельного сопротивления $\rho \approx 3.5 \times 10^{-8}$ Ом·м, что согласуется с табличными значениями для объемного кристаллического образца при температуре $T = 300$ К — $\rho = 5.44 \times 10^{-8}$ Ом·м [30], а также с экспериментальными значениями из [31] ($\rho = 5.28 \times 10^{-8}$ Ом·м).

Теоретические оценки, проведенные по формуле $\sigma = e^2 n \tau / m$, где n — концентрация электронов в металле ($n \sim 5 \times 10^{28}$ м $^{-3}$), m — масса электрона, приводят в случае объемного вольфрама к удельному сопротивлению $\rho \approx 2.8 \times 10^{-8}$ Ом·м (для свободного электрона). Отметим, что эффективная масса носителей заряда в твердом теле анизотропна, поэтому в зависимости от взаимной ориентации плотности тока и осей симметрии кристалла масса носителей заряда может быть различной [29], и удельное сопротивление в этом случае может достигать значения $\rho \approx 5 \times 10^{-8}$ Ом·м.

Усредненная эффективная масса электрона в вольфраме [29] близка к массе свободного электрона, поэтому приведенная оценка удельного сопротивления справедлива. Таким образом, обе стандартные теоретические формулы удельной проводимости, основанные на различных подходах, приводят к результатам, хорошо согласующимся с табличными [30] и экспериментальными [31] значениями для объемного вольфрама.

Время свободного пробега оценивают, вычисляя времена релаксации импульса при рассеянии на различных неоднородностях кристалла [24, 28]. Оценки характерных времен релаксации импульса для носителей заряда были проведены на основании результатов [24]. Согласно [24], рассеяние электронов в ферми-газе на акустических фононах оценивается по времени релаксации импульса при рассеянии в поле деформационного потенциала: $\tau_{\text{ДА}} \approx \omega_{\text{D}}^{-1}$, где ω_{D} — частота Дебая. Рассеяние в поле деформационного потенциала всегда имеет место в твердом теле [24] особенно в случае монокристаллических веществ с атомами одного сорта в элементарной ячейке при температурах ниже температуры Дебая. Для вольфрама температура Дебая $\theta_{\text{D}} = 310$ К (для молибдена $\theta_{\text{D}} = 380$ К) согласно [29], откуда в соответствии с соотношением $\omega_{\text{D}} = k_{\text{B}}T / \hbar$, получаем оценку $\tau_{\text{ДА}} \approx 2.5 \times 10^{-14}$ с для вольфрама ($\tau_{\text{ДА}} \approx 2 \times 10^{-14}$ с для молибдена). Это значение дает свободный пробег в вольфраме порядка $\lambda_0 \approx 25 \times 10^{-9}$ м при рассеянии в поле деформационного потенциала. Для рассеяния электрона на равновесном электронном газе, согласно результатам [24], получаем оценку $\tau_{\text{эл}} \sim 5 \times 10^{-8}$ с.

Особого внимания требует оценка рассеяния электронов на дислокациях. На основании [24] оценка обратного времени релаксации импульса электрона при рассеянии на дислокации $\tau_{\text{дис}}^{-1}$ выражается формулой:

$$\tau_{\text{дис}}^{-1} = (1/8)Nd^2|\Xi^*|^2(m/\hbar^3k_{\perp}^2), \quad (4)$$

где N — концентрация дислокаций в расчете на единицу площади, d — длина дислокации (длина вектора Бюргерса) порядка постоянной решетки a , $\Xi^* = \Xi(1 - 2\sigma^*) / (1 - \sigma^*)$ — эффективная константа деформационного потенциала, причем $\Xi = e^2 / a$ [24], σ^* — коэффициент Пуассона (для вольфрама — $\sigma^* = 0.28-0.3$ [21]), k_{\perp} — проекция волнового вектора электрона на перпендикулярную оси дислокации плоскость, причем $k_{\perp} \sim \lambda_0^{-1}$, λ_0 — длина свободного пробега. Для концентрации дислокаций порядка $N = 10^6$ см $^{-2}$ [21] в α -фазе W получим оценку $\tau_{\text{дис}} \approx 4.7 \times 10^{-12}$ с.

Таким образом, при концентрациях дислокаций $N \geq 10^9$ см $^{-2}$ рассеяние будет целиком определяться дислокационным механизмом, а, следовательно, и вклад в сопротивление со стороны этого механизма будет преобладать. Подобные концентрации имеют место в тонких пленках, фольгах, стержнях, металлических опилках [21, 24]. Отметим, что чрезвычайно сложно точно измерить концентрацию дислокаций в тонких пленках, в которых имеют место механические напряжения (например, [31]).

Для оценки зависимости удельного сопротивления от толщины пленки воспользуемся известной формулой Томсона для проводимости тонкой пленки [27]:

$$\sigma/\sigma_0 = (t/2\lambda_0)[\ln(\lambda_0/t) + 3/2], \quad (5)$$

где σ_0 — проводимость в объеме образца, t — толщина пленки, λ_0 — длина свободного пробега. Формула (5) корректна для тонких пленок, когда имеет место соотношение $\lambda_0 > t$. Кроме того, важным фактором является относительная гладкость границ металлических пленок, о чем свидетельствует наличие осцилляций Киссига [16, 17]. Это позволяет воспользоваться результатами [27], считая границы металлической пленки гладкими. Как показывает сравнение полученных экспериментальных данных для удельного сопротивления ($\rho = \sigma^{-1}$), даже в случае α -фазы вольфрама удельные сопротивления тонких пленок отличаются от теоретических значений объемных образцов в среднем на порядок. Удельные сопротивления тонкой пленки β -фазы и объемной α -фазы различаются на два порядка [25]. По этой причине удобно выделить зависимость от толщины пленки в чистом виде, исключив из рассмотрения объемную проводимость образца. Сравним отношение проводимостей для пленок с различной толщиной, выражаемое формулой:

$$\sigma_1/\sigma_2 = (t_1/t_2)[\ln(\lambda_0/t_1) + 3/2]/[\ln(\lambda_0/t_2) + 3/2], \quad (6)$$

где σ_1, σ_2 — проводимость при различных толщинах пленок, t_1, t_2 — различные толщины пленок. Заметим, что имеет место соотношение: $\sigma_1/\sigma_2 = \rho_2/\rho_1$. На основании формулы (6) получаем для α -фазы вольфрама $(\rho_{40}^{\alpha}/\rho_{20}^{\alpha})_{\text{теор}} = 0.62$, а из экспериментальных данных [25] измерения удельного сопротивления стандартным четырехзондовым методом при комнатной температуре после ионно-плазменной обработки получаем $(\rho_{40}^{\alpha}/\rho_{20}^{\alpha})_{\text{эксп}} = 0.82$, где ρ_{20}^{α} — удельное сопротивление пленки α -фазы вольфрама толщиной 20 нм,

ВЫВОДЫ

ρ_{40}^{α} — удельное сопротивление пленки α -фазы вольфрама толщиной 40 нм. Аналогично для β -фазы вольфрама получаем, соответственно, $(\rho_{10}^{\beta}/\rho_3^{\beta})_{\text{теор}} = 0.58$ и $(\rho_{10}^{\beta}/\rho_3^{\beta})_{\text{эксп}} = 0.81$ для толщин пленок 5 и 10 нм при комнатной температуре. Для смешанной $\alpha+\beta$ -фазы вольфрама при комнатной температуре имеем $(\rho_{40}^{\alpha+\beta}/\rho_{20}^{\alpha+\beta})_{\text{эксп}} = 0.7$. Отметим, что соотношение фаз в пленках вольфрама зависит от технологических параметров (температуры подложки при напылении, толщины пленки). С увеличением этих параметров растет доля α -фазы. Сравнивая представленные соотношения, приходим к выводу, что размерный эффект в тонких пленках толщиной 5–40 нм описывается формулой (5) для любых модификаций вольфрама, однако имеет место и значительный вклад рассеяния на межкристаллитных границах. Хотя используемые теоретические выражения для отношения удельных проводимостей (удельных сопротивлений) не содержат объемных характеристик (формула (6)), тем не менее объемные значения для пленок разной толщины могут различаться, что скажется на отношении соответствующих экспериментальных величин. Этот факт требует специального исследования с использованием теории рассеяния носителей заряда на границах кристаллитов (например, [32]). Кроме того, оценки объемной удельной проводимости, с одной стороны, свидетельствуют о корректности используемых теоретических подходов, а, с другой стороны, дают представление о разнице в порядках соответствующих величин в тонких пленках и о факторах, влияющих на них. Отметим, что можно провести оценки по формулам, приведенным в работе, с учетом рассеяния носителей заряда на границах кристаллитов [32]:

$$\rho_g/\rho_0 = (4/3)\alpha, \quad (7)$$

причем $\alpha = (\lambda_0/d)R/(1 - R)$, ρ_g — сопротивление гранулированной пленки, ρ_0 — сопротивление α -фазы объемного вольфрама, λ_0 — длина свободного пробега, d — размер кристаллита, R — коэффициент отражения от границы кристаллита. Подстановка приведенных выше оценочных значений ($\rho_0 = 3.5 \times 10^{-8}$ Ом·м, $d = 9 \times 10^{-9}$ м, $\lambda_0 \approx 25 \times 10^{-9}$ м, $\rho_g = 88 \times 10^{-8}$ Ом·м) [25] в формулу (9) дает оценку коэффициента отражения от границы кристаллита вольфрама $R \approx 0.87$. Это согласуется с оценками для механизма туннелирования электрона через потенциальный барьер шириной порядка 0.5–1 нм на границе раздела между кристаллитами. Таким образом, доминирующим механизмом рассеяния носителей заряда в пленках вольфрама, нанесенных магнетронным способом, является механизм рассеяния на границах кристаллитов.

Как показали исследования посредством электронной микроскопии поверхностей тонких металлических пленок, нанесенных магнетронным способом, поверхности хрома и молибдена имеют однородную структуру, тогда как структура поверхности вольфрама неоднородна.

Малоугловое рентгеновское рассеяние обнаруживает осцилляции Киссига, которые свидетельствуют о высоком качестве сформированной магнетронным способом поверхности металлических пленок, а также позволяет оценить толщины отдельных металлических слоев в многослойных структурах.

Рентгенофазовый анализ показал, что пленки хрома и молибдена однородны по составу и состоят из нанометровых кристаллитов. Пленки вольфрама состоят из двух различных фаз: стабильной α -фазы и метастабильной β -фазы. Соотношение фаз зависит от технологических параметров формирования пленки при магнетронном напылении (температуры подложки, толщины пленки). С увеличением этих параметров растет доля α -фазы по сравнению с β -фазой. При температуре 500°C формируется пленка α -фазы.

Магнитооптические исследования свидетельствуют об одноосной анизотропии магнитных свойств нанопленок кобальта, напыленного на поверхности хрома и молибдена магнетронным способом. Магнитооптические свойства нанопленок кобальта, напыленного на поверхность вольфрама, магнитно-изотропные.

Удельное сопротивление нанопленок вольфрама, нанесенного магнетронным способом, в диапазоне толщин от 5 до 40 нм зависит от толщины пленок — уменьшается с ростом толщины. Доминирующим механизмом рассеяния носителей заряда в пленках вольфрама нанометровой толщины, сформированных посредством магнетронного распыления, является рассеяние на границах кристаллитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность И.И. Амирову за помощь в изготовлении структур, В.В. Наумову за нанесение магнитных пленок. Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтрони-

ки и мемристорного эффекта” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merlo A., Leonard G. // *Materials*. 2021. V. 14. № 14. P. 3823.
<https://doi.org/10.3390/ma14143823>
2. Селюков Р.В., Изюмов М.О., Наумов В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 26.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020080142>
3. Селюков Р.В., Наумов В.В., Изюмов М.О., Васильев С.В., Мазалецкий Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 2. С. 9.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023020097>
4. Аверкиев И.К., Колотов А.А., Бакиева О.Р. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 3. С. 46.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023030020>
5. Vüllers F.T.N., Spolenak R. // *Thin Solid Films*. 2015. V. 577. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>
6. Wang S.X., Taratorin A.M. *Magnetic Information Storage Technology*. London: Academic Press, 1999.
7. Rotenberg E., Freelon B.K., Koh H., Bostwick A., Rossnagel K., Schmid A., Kevan S.D. // *New J. Phys.* 2005. V. 7. № 1. P. 114.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/114>
8. Abdelhameed A.H., Angloher G., Bauer P., Bento A., Bertoldo E., Canonica L., Fuchs D., Hauff D., et al. // *J. Low Temp. Phys.* 2020. V. 199. P. 407.
<https://doi.org/10.1007/s10909-020-02357-x>
9. Blundell S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford, NY: Oxford University Press Inc, 2001.
10. Mattheiss L.F. // *Phys. Rev.* 1965. V. 139. № 6A. P. A1893.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A1893>
11. Булаевский Л.Н. // УФН. 1976. Т. 120. № 2. С. 259.
<https://doi.org/10.3367/UFN.0120.197610c.0259>
12. Bouziane K., Mamor M., Meyer F. // *Appl. Phys. A*. 2005. V. 81. № 1. P. 209.
<https://doi.org/10.1007/s00339-004-2558-5>
13. Enss C. *Cryogenic Particle Detection*. Berlin–Heidelberg–NY: Springer, 2005.
14. Buchin E.Yu., Vaganova E.I., Naumov V.V., Paporkov V.A., Prokashnikov A.V. // *Tech. Phys. Lett.* 2009. V. 35. № 7. P. 589.
<https://doi.org/10.1134/S1063785009070025>
15. Nagakubo A., Lee H.T., Ogi H., Moruyama T., Ono T. // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 021901.
<https://doi.org/10.1063/1.5131768>
16. Pouloupoulos P., Grammatikopoulos S., Trachylis D., Bissas G., Dragatsikas I., Velgakis M.J., Politis C. // *J. Surf. Interfaces Mater.* 2015. V. 3. № 1. P. 52.
<https://doi.org/10.1166/jsim.2015.1077>
17. Miller A.M., Lemon M., Choffel M.A., Rich S.R., Harvel F., Johnson D.C. // *Z. Naturforsch. B*. 2022. V. 77. № 4–5. P. 313.
<https://doi.org/10.1515/znb-2022-0020>
18. Basaviah S., Pollak S. R. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 12. P. 5548.
<https://doi.org/10.1063/1.1656012>
19. Morcom W.R., Worrell W.L., Sell H. G., Kaplan H. I. // *Metall. Trans.* 1974. V. 5. P. 155.
<https://doi.org/10.1007/BF02642939>
20. Frank F.C., Kasper J.S. // *Acta Crystallogr.* 1959. V. 12. P. 483.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X59001499>
21. Lassner E., Schubert W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
22. Li W., Fenton J.C., Wang Y., McComb D. W., Warburton P.A. // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. № 9. P. 093913.
<https://doi.org/10.1063/1.3013444>
23. Nix W.D., Clemens B.M. // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14. № 8. P. 4367.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0468>
24. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*. М.: Наука, 1984. 350 с.
25. Selyukov R.V., Amirov I.I., Naumov V.V. // *Russ. Microelectronics*. 2022. V. 51. № 6. P. 488.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700081>
26. Lita E., Rosenberg D., Nam S., Miller A.J., Balzar D., Kaatz L. M., Schwall R. E. // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2005. V. 15. № 2. P. 3528.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2005.849033>
27. Fuchs K. // *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1938. V. 34. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>
28. Абрикосов А.А. *Основы теории металлов*. М.: Наука, 1987. 520 с.
29. Boiko V.V., Gantmacher V.F., Gasparov V.A. // *Sov. Phys. JETP*. 1974. V. 38. № 3. P. 604.
30. Desai P.D., Chu T.K., James H.M., Ho C.Y. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. V. 13. № 4. P. 1094.
<https://doi.org/10.1063/1.555723>
31. Lee J.-S., Cho J., You C.-Y. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2016. V. 34. № 2. P. 021502.
<https://doi.org/10.1116/1.4936261>
32. Mayadas A.F., Shatzkes M. // *Phys. Rev.* 1970. V. 1. № 4. P. 1382.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>

Structure and Magnetic Properties of Multilayer Nanosystems Based on Thin Films of Cobalt and Chromium-Group Metals Deposited by Magnetron Method

A. V. Prokaznikov^{1, *}, V. A. Paporkov^{2, **}, R. V. Selyukov¹, S. V. Vasilev¹, O. V. Savenko²

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

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

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

***e-mail: pva@uniyar.ac.ru*

In film nanostructures based on cobalt and buffer layers of chromium group metals formed by magnetron sputtering, features of the conductivity of buffer layers of various thicknesses and the magneto-optical response of cobalt films on tungsten were revealed. Analysis of electron microscopy data, X-ray phase analysis, and magneto-optical measurements indicates the specific structure and properties of tungsten films, the resistance of which depends on their thickness and is determined by the charge transfer between the crystallites. There is no magnetic anisotropy in nanostructures based on tungsten/cobalt layers.

Keywords: magnetron sputtering, thin films, cobalt, chromium, molybdenum, tungsten, magneto-optical Kerr effect, resistivity, X-ray reflectometry, X-ray diffraction.

УДК 538.915:539.25:539.26

МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АТОМОВ СТАЛИ X17AG18 И МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ ZrC

© 2024 г. И. А. Шулепов^а, Е. С. Мироява^а, А. А. Нейман^а, С. П. Буякова^а, Л. Б. Ботаева^{б, *}

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055 Россия

^бТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

*e-mail: larisa.b.botaeva@tusur.ru

Поступила в редакцию 06.04.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 27.06.2024 г.

Проведен обзор использования электронной спектроскопии для исследования физико-химических свойств твердых тел. Отмечено, что основным источником информации об электронных состояниях атомов являются энергетическое распределение электронов, возбужденных ионами, рентгеновскими квантами, лазерными пучками. В работе кратко рассмотрены проблемы, существующие при регистрации спектров вторичных электронов, полученных при возбуждении поверхности образцов электронами средних (1–20 кэВ) энергий, и способы решения этих проблем с целью повышения информативности и точности результатов исследований. Предложен метод регистрации спектров вторичных электронов, в интегральном виде, при использовании оже-спектрометра, который позволяет повысить энергетическое разрешение метода. Возможности метода продемонстрированы на примере экспериментальных исследований карбида циркония и стали X17AG18.

Ключевые слова: вторично-электронная спектроскопия, оже-электронная спектроскопия, вторично-электронные спектры, энергетическое разрешение, карбид циркония, сталь X17AG18.

DOI: 10.31857/S1028096024100076, EDN: SHIDDB

ВВЕДЕНИЕ

Определяющим в формировании и стабилизации кристаллических структур является система электронов [1, 2], а от электронного энергетического состояния атомов зависят физико-химические свойства материалов. Исследованиями электронной структуры металлов и сплавов экспериментально и теоретически занимаются длительное время, и им посвящено много работ [3–12]. При теоретических исследованиях в основном рассчитывают зонную структуру, выявляют особенности изменения плотности электронных состояний и химические сдвиги энергетических уровней электронов в атомах в результате фазовых превращений, деформаций, давления, химических реакций и т. д. [3–5].

При любых модификациях твердого тела, таких как имплантация ионов, термическая обработка, деформация, легирование и т. д., изменяются структура и, соответственно, энергетические состояния электронов атомов. Известны работы [13–19], посвященные выявлению влияния модификации твердого тела на изменение формы спектров вторичных электронов, включая упруго отраженные электроны. Анализ изменения формы спектров потерь энергии электронами, упруго отраженными от поверхности твердого тела, позволяет получать информацию об изменении структуры электронных состояний атомов, а это, в свою очередь, дает возможность выявления изменений кристаллической структуры, в частности, при деформации металлов и сплавов.

В энергетических спектрах вторичных электронов проявляются линии оже-электронов. Оже-пики, в свою очередь, имеют тонкую структуру, обусловленную химическим состоянием атомов образца. Для анализа деталей оже-спектров и для их учета при количественных исследованиях необходимо учесть фон, искажения линий спектра, вызванные взаимодействиями оже-электронов в приповерхностном слое материала на пути от выхода из атома и до регистрации спектра.

В настоящее время для выделения вклада оже-электронов в спектре вторичных электронов используют электронное дифференцирование, регистрируя оже-линии в форме дифференцированных спектров $dN(E)/dE$ (где N — количество электронов, E — энергия). Величину амплитуды линии спектра — от максимума до минимума — связывают с концентрацией элементов в исследуемой матрице посредством коэффициентов элементной чувствительности. Однако при использовании оже-линий в дифференциальной форме при количественном анализе не учитывают изменения формы, в том числе, ширины оже-спектров (при изменении формы и ширины оже-пигов не всегда изменяется амплитуда $dN(E)/dE$) [13–15]. Игнорирование этого может привести к существенным ошибкам. Факторами, определяющими ширину и форму истинного энергетического спектра оже-электронов, являются величины энергетических уровней, матричные эффекты, времена жизни состояний, участвующих в оже-процессе. Таким образом, исследование изменения формы спектров оже-электронов элементов, составляющих матрицу, дает информацию о химических связях в ней. В частности, на основании проведенного сравнения энергетических сдвигов и изменения ширины оже-линии одного и того же элемента в газообразном и твердом состояниях [16] было показано, что изменение ширины энергетических спектров оже-электронов происходит вследствие: увеличения времени жизни начального состояния, то есть дырки на внутреннем уровне; сокращения времени жизни конечного состояния, из которого эмитируется электрон.

В твердом теле, в том числе, состоящем из двух и более элементов, конечное состояние является, как правило, короткоживущим ввиду того, что много электронов из валентной зоны способно участвовать в дальнейшей перестройке внутренних электронных оболочек, поэтому можно наблюдать уширение энергетических уровней, а это влияет на ширину и форму оже-линий [5]. При наличии на поверхности образца адсорбированных атомов ширина и форма оже-линии

адсорбата и подложки в значительной степени определяются изменением уровней энергии их атомов в процессе адсорбции.

Кроме этого, следует учитывать, что в процессе регистрации оже-спектров с использованием электронного дифференцирования происходит расширение формы оже-линии [13].

Для количественных измерений и исследований изменений электронной структуры атомов использование оже-спектров в дифференциальной форме имеет ряд недостатков, в том числе высокую погрешность вычисления концентрации элементов и затруднительную интерпретацию дифференциальных оже-спектров при химическом анализе и исследовании электронной структуры.

В работах [14, 15, 17, 18] предложены способы применения в количественной оже-спектроскопии оже-линий в форме $N(E)$, которые можно реализовать несколькими приемами. Во-первых, можно получать сразу оже-спектры в форме $N(E)$, но в этом случае сохраняется проблема выделения спектра оже-электронов из фона и много времени уходит на набор энергетического спектра. Во-вторых, можно использовать численное интегрирование дифференциальных спектров $dN(E)/dE$, что так же связано с затратами времени и необходимостью дальнейшей обработки. При любом подходе необходимо использовать приемы моделирования и вычитания фона.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование электронной структуры спеченной металлокерамики ZrC и стали X17AG18, обработанной ультразвуковой ковкой, с использованием нового метода регистрации спектров вторичных электронов в интегральной форме, с использованием промышленного российского оже-спектрометра. А также сравнение результатов исследований стали X17AG18 на оже-спектрометре фирмы JEOL.

ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

Исследования химического состава приповерхностных слоев стали X17AG18 и керамики ZrC проводили на модернизированном оже-спектрометре “09-ИОС-10”.

Функциональная схема спектрометра приведена на рис. 16. Высоковольтный, модулированный сигнал с выхода вторично-электронного

умножителя δ поступает на разделительный трансформатор 10 , переменная составляющая сигнала частотой f с вторичной обмотки поступает на предварительный усилитель 11 , а затем на системы выделения сигнала, где синхронно регистрируется в форме $N(E)$ (изготовленная авторами система 12) и $dN(E)/dE$ (штатная система 14).

В оже-спектрометрии для определения элементного состава образцов используют ионизацию электронных оболочек атомов первичными электронами, с последующей регистрацией спектров вторичных электронов в форме $N(E)$ и $dN(E)/dE$, из которых выделяют энергетические линии, характерные атомам элементов, составляющих исследуемый образец. В данном случае, энергию первичных электронов устанавливали равной 3 кэВ, а электронный пучок, диаметром 20 мкм, разворачивали в растр 200×200 мкм, что соответствовало площади анализируемой поверхности.

Перед регистрацией спектров слой толщиной ~ 100 нм с поверхности образцов распыляли для создания атомарно чистой поверхности с помощью пучка ионов Ag^+ энергией 3 кэВ, падающего под углом 70° относительно нормали к поверхности. В процессе регистрации спектров распыление ионами продолжали, но плотность тока снижали до величины, исключающей адсорбцию атомов из остаточной атмосферы. Оже-спектрометр "09-ИОС-10" оснащен энергоанализатором типа цилиндрическое зеркало (АЦЗ) с разрешающей способностью 0.2–0.5%, который помещен в вакуумную камеру, откачиваемую до давления 10^{-6} Па. Анализатор этого типа состоит из двух коаксиальных полых металлических цилиндров (рис. 1а). Во внутреннем цилиндре 2 имеются окна 5 и 6 для прохождения входящих и выходящих вторичных электронов соответственно. К внешнему цилиндру 1 прикладывают отрицательное по отношению к внутреннему цилиндру изменяющееся напряжение 13 (рис. 1б), которое модулируют синусоидальным сигналом частотой f .

Электронный пучок 4 с энергией E_0 , формируемый источником электронов 3 инициирует электронную эмиссию 7 из приповерхностной области образца 9 . Электроны, влетевшие в энергоанализатор с некоторой скоростью под углом влета θ относительно оси анализатора в результате отклонения от первоначальной траектории под действием электрического поля, будут двигаться по криволинейной траектории и сфокусируются на выходе в точке, в которой располагается выходная диафрагма анализатора, а за ней установлен электронный умножитель δ . Образец 9 должен находиться в фокусе анализатора (в данном слу-

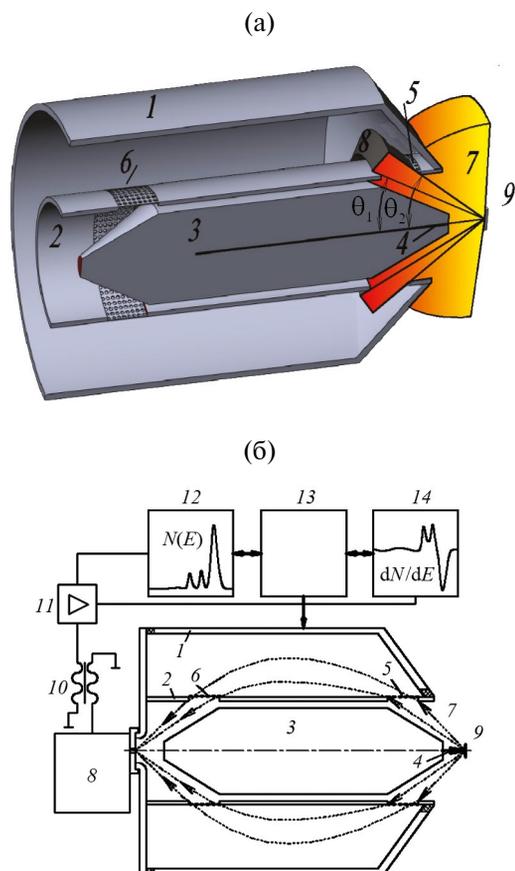


Рис. 1. Трехмерное схематическое изображение анализатора (а) и функциональная схема спектрометра и процесса регистрации вторичных электронов (б): 1 — внешний цилиндр; 2 — внутренний цилиндр; 3 — источник электронов; 4 — электронный пучок; $5, 6$ — входящее и выходящее окна; 7 — облако вторичных электронов; 8 — вторично-электронный умножитель; 9 — исследуемый образец; 10 — разделительный трансформатор; 11 — предварительный усилитель; 12 — система регистрации электронного спектра в интегральном виде $N(E)$; 13 — блок формирования модулированного потенциала развертки; 14 — система регистрации электронного спектра в дифференциальном виде $dN(E)/dE$.

чае — на расстоянии 12 мм от торца внешнего цилиндра). При облучении поверхности образца ускоренными электронами в приповерхностной области глубиной Δx происходит ионизация атомов, часть электронов 7 выходит в вакуум.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Оже-спектры от стали X17AG18 (химический состав приведен в табл. 1), полученные с помощью оже-микронзонда с полевой эмиссией JAMP-9510F в виде $dN(E)/dE$ (рис. 2а) и $N(E)$ (рис. 2б). Для сравнения на рис. 3 представлены дифференцированные оже-спектры ($dN(E)/dE$),

Таблица 1. Химический состав исследованной стали X17ФГ18 [8]

Элементы	Cr	Mn	Si	C	N	P	S	Fe
Концентрация, вес. %	16.5	18.8	0.52	0.07	0.53	0.02	0.013	Остальное

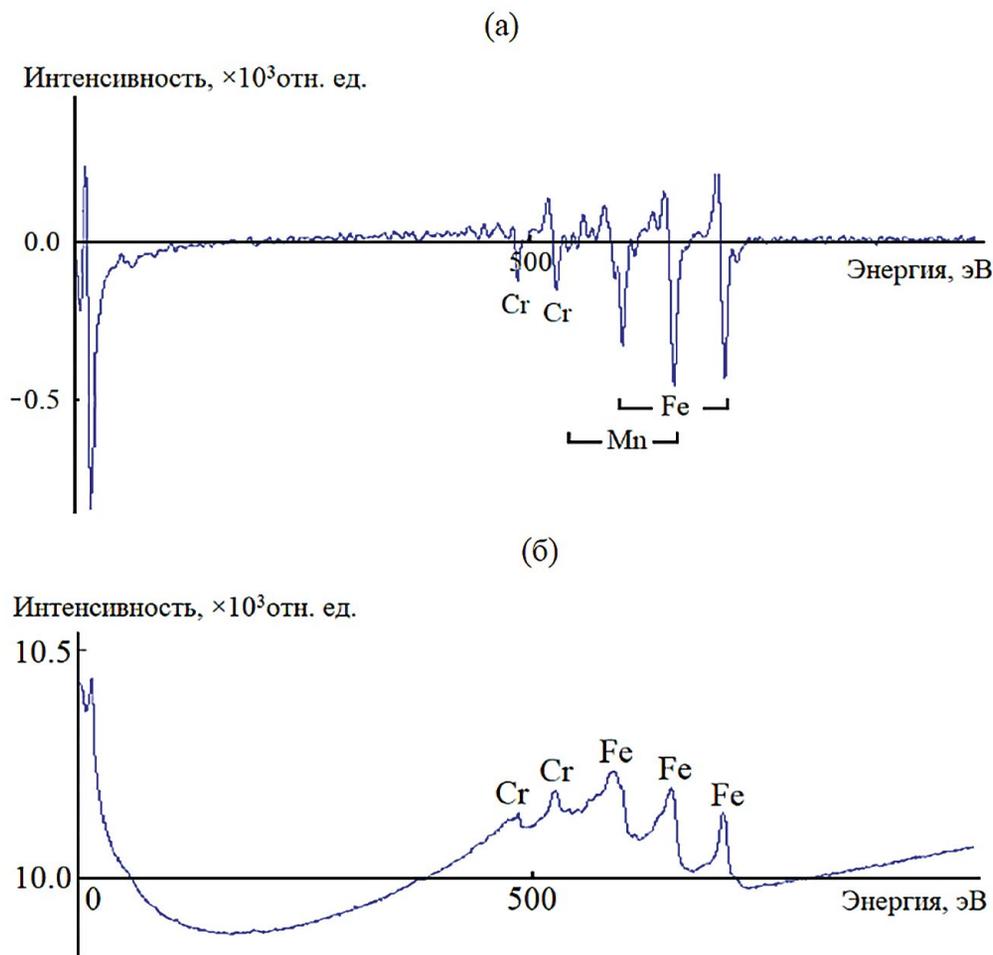


Рис. 2. Оже-спектры стали X17ФГ18, полученные с помощью оже-микронда JAMP-9510F после травления ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ в течение 270 с, в виде $dN(E)/dE$ (а) и $N(E)$ (б), с указанием элементов, которым соответствуют пики.

зарегистрированные с помощью оже-спектрометра “09-ИОС-10” (линия 1) и оже-микронда JAMP-9510F (линия 2). Видно, что формы графиков оже-спектров идентичны.

Для сравнения не дифференцированных оже-спектров $N(E)$ спектр, приведенный на рис. 2б был восстановлен с использованием программы AAnalyzer [21], был смоделирован и вычтен фон. Для моделирования глобального фона использовали полином второго порядка, а для локального фона — метод Ширли. Результаты приведены на рис. 4, линия 2. На этом же рисунке (линия 1) изображен график спектра,

зафиксированного с помощью модернизированного оже-спектрометра “09-ИОС-10”. Видно, что на оже-спектре линии 1 разрешаются пики, а на оже-спектре линии 2 пики не разрешаются, но выступы совпадают с пиками на линии 1. Высокое разрешение оже-спектра, зарегистрированного с помощью оже-спектрометра “09-ИОС-10” (линия 1), позволяет выявить линии, в частности, Mn, которые не разрешаются на дифференцированном оже-спектре (линия 2), а разделение пиков в области энергий от 0 до 50 эВ позволяет исследовать изменение электронной структуры валентных электронов.

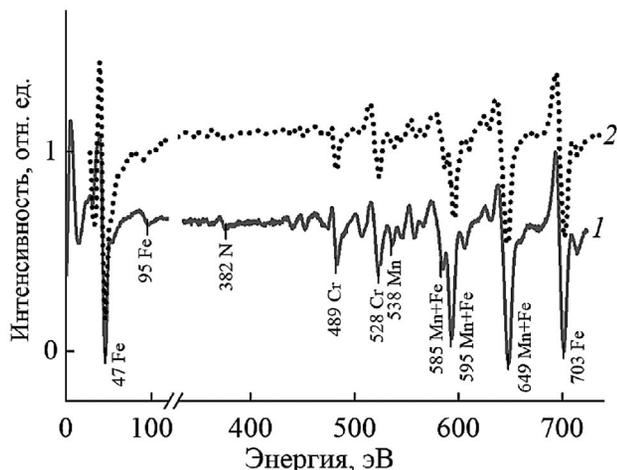


Рис. 3. Оже-спектры стали X17ФГ18 в виде $dN(E)/dE$, полученные с помощью оже-спектрометра “09-ИОС-10” (1) и оже-микронзонда JAMP-9510F (2), с указанием элементов и энергии, которым соответствуют пики.

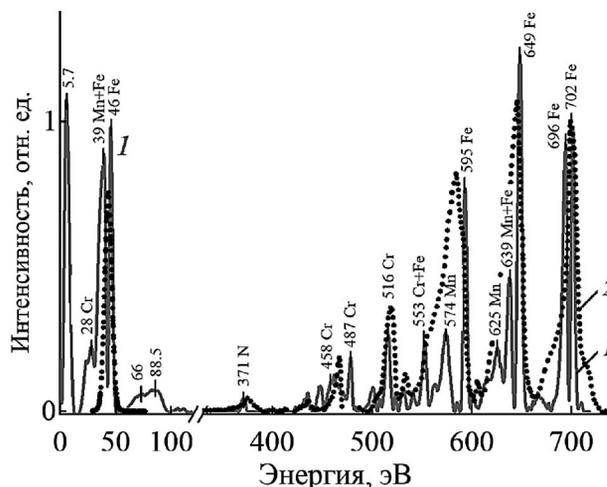


Рис. 4. Оже-спектры стали X17ФГ18 в виде $N(E)$, полученные с помощью оже-спектрометра “09-ИОС-10” (1) и оже-микронзонда JAMP-9510F (2), с указанием элементов и энергии, которым соответствуют пики.

В продолжение, с использованием предложенного метода регистрации электронных спектров в виде $N(E)$ сравнили электронные спектры от стали X17AG18 с электронными спектрами от элементов, составляющих эту сталь (Cr, Mn, Fe). Графики спектров представлены на рис. 5, где на электронный спектр от стали (линия 1) наложен электронный спектр от железа (линия 2), а электронные спектры от хрома (линия 3) и от марганца (линия 4) отображены на вставках на рис. 5б. На спектре от стали можно выделить пики от хрома и марганца (рис. 5б), а на рис. 5а — пики, сформированные вторичными электронами из валентной зоны атомов, составляющих сталь. Анализ энергетических положений пиков показал, что оже-линии Cr и Mn встали сдвинуты в область низких энергий на 5–14 эВ (рис. 5б) по сравнению с чистыми элементами. Такие значительные сдвиги энергии не могут быть связаны с формированием твердого раствора, поскольку атомы хрома и марганца имеют схожие параметры с атомами железа и замещают последние в кристаллической решетке, однако можно предположить, что такие сдвиги по энергии происходят вследствие межатомных оже-переходов. Возможность межатомных оже-переходов показана в [22–24]. В таких процессах принимают участие электроны, локализованные на двух атомах типов А и В, например, в результате кулоновского взаимодействия дырка на уровне L_3 атома А заполняется электроном из лежащей выше оболочки $M_{2,3}$ атома В с выбросом $M_{2,3}$ -электрона атома В в свободное состояние. Возможность межатомного перехода можно подтвердить, используя формулу (1) [25]:

$$E_{\alpha\beta\gamma}^Z = E_{\alpha}^Z - E_{\beta}^Z - E_{\gamma}^Z - \frac{1}{2}(E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z), \quad (1)$$

где $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$ — энергия оже-перехода $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ в элементе Z. Первые три члена соответствуют энергии связи оболочек, член:

$$\frac{1}{2}(E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z) — мал относительно$$

остальных, поэтому в данном случае его не учитываем. Величины энергии связи электронов приведены в [25]. Используя величины энергий пиков из спектра стали, можно определить значения энергии E_{β}^Z и E_{γ}^Z .

Для подтверждения корректности расчетов в табл. 2 приведены энергии оже-переходов для чистых элементов, взятые из работы [26] и определенные по формуле (1). В табл. 3 представлены измеренные энергии оже-переходов элементов в стали X17ФГ18 и вычисленные по формуле (1). Из табл. 3 следует, что в стали X17ФГ18 в оже-переходах хрома участвуют электроны с оболочек $M_{2,3}$ марганца и железа, а в оже-переходах марганца участвуют электроны с оболочек $M_{2,3}$ и $M_{4,5}$ железа, поскольку они находятся на более энергетически выгодных для оже-перехода оболочках.

Дополнительно возможности нового способа регистрации электронных спектров были продемонстрированы при исследовании карбида циркония, спрессованного из порошка при тем-

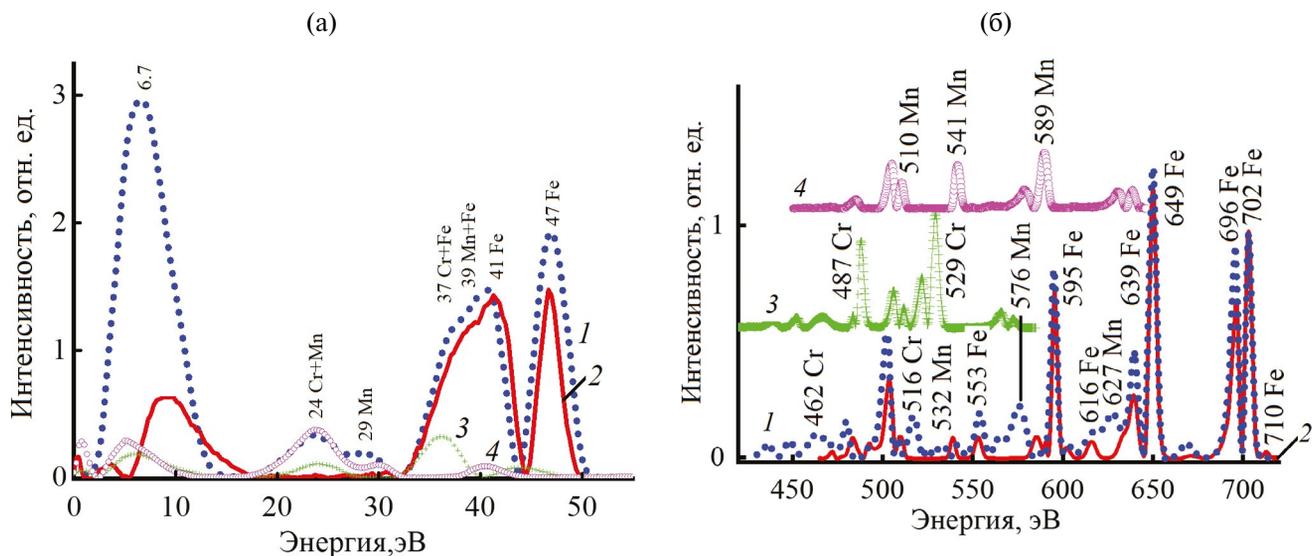


Рис. 5. Спектры $N(E)$ вторичных и оже-электронов стали X17FG18 (1); а-фазы Fe (2); Cr (3); Mn (4) с указанием элементов и энергии, которым соответствуют пики.

Таблица 2. Энергии оже-переходов для чистых элементов, рассчитанные с использованием формулы (1)

Элемент	Оже переход	Энергия $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$, эВ [12]	Расчет $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$, эВ
Cr	$L_3-M_{2,3}-M_{2,3}$	489	$575(L_3) - 43(M_{2,3}) - 43(M_{2,3}) = 489$
	$L_3-M_{2,3}-M_{4,5}$	529	$575(L_3) - 43(M_{2,3}) - 2(M_{4,5}) = 530$
	$L_{2,3}-M_{4,5}-M_{4,5}$	571	$579.5(L_{2,3}) - 2(M_{4,5}) - 2(M_{4,5}) = 575.5$
Mn	$L_2-M_{2,3}-M_{2,3}$	542	$641(L_3) - 49(M_{2,3}) - 49(M_{2,3}) = 543$
	$L_3-M_{2,3}-M_{4,5}$	589	$641(L_3) - 49(M_{2,3}) - 4(M_{4,5}) = 588$
	$L_{2,3}-M_{4,5}-M_{4,5}$	636	$641(L_3) - 6(M_{4,5}) - 6(M_{4,5}) = 638.5$
Fe	$L_2-M_{2,3}-M_{2,3}$	598	$710(L_3) - 56(M_{2,3}) - 56(M_{2,3}) = 598$
	$L_3-M_{2,3}-M_{4,5}$	651	$710(L_3) - 56(M_{2,3}) - 6(M_{4,5}) = 648$
	$L_3-M_{4,5}-M_{4,5}$	703	$716.5(L_{2,3}) - 6(M_{4,5}) - 6(M_{4,5}) = 704.5$

Таблица 3. Энергии оже-переходов для элементов в стали X17FG18, рассчитанные с использованием формулы (1)

Элемент	Оже переход	Энергия $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$, эВ (стали X17FG18)	Расчет $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$, эВ
Cr	$L_3-M_{2,3}-M_{2,3}$	480	$575(L_3) - 49(^{Mn}M_{2,3}) - 49(^{Mn}M_{2,3}) = 477$
	$L_3-M_{2,3}-M_{4,5}$	516	$575(L_3) - 56(^{Fe}M_{2,3}) - 2(M_{4,5}) = 517$
	$L_{2,3}-M_{4,5}-M_{4,5}$	542	$584(L_2) - 43(M_{2,3}) - 2(M_{4,5}) = 539$
Mn	$L_2-M_{2,3}-M_{2,3}$	532	$641(L_3) - 56(^{Fe}M_{2,3}) - 56(^{Fe}M_{2,3}) = 529$
	$L_3-M_{2,3}-M_{4,5}$	576	$641(L_3) - 56(^{Fe}M_{2,3}) - 6(^{Fe}M_{4,5}) = 579$
	$L_{2,3}-M_{4,5}-M_{4,5}$	627	$646.5(L_{2,3}) - 4(^{Fe}M_{4,5}) - 4(^{Fe}M_{4,5}) = 629$
Fe	$L_2-M_{2,3}-M_{2,3}$	598	$710(L_3) - 56(M_{2,3}) - 56(M_{2,3}) = 598$
	$L_3-M_{2,3}-M_{4,5}$	651	$710(L_3) - 56(M_{2,3}) - 6(M_{4,5}) = 648$
	$L_3-M_{4,5}-M_{4,5}$	703	$716.5(L_{2,3}) - 6(M_{4,5}) - 6(M_{4,5}) = 704.5$

пературе 1000°C. На рис. 6а приведен оже-спектр Zr в виде $N(E)$ (линия 1) и ZrC (линия 2). Спектры были нормированы относительно максимума интенсивности пика циркония 147 эВ. Моделирование и вычитание фона электронов выполнили методом Ширли с использованием программы AAnalyzer [9]. На рис. 6б приведены участки оже-спектров углерода в составе образца ZrC (линия 1) и чистого графита (линия 2). На вставке отображены оже-спектры порошка ZrC, полученные в работе [27]. Видно, что по форме экспериментальный спектр углерода в ZrC (линия 1 на вставке) близок, а расчетный спектр (линия 3 на вставке) полностью совпадает с экспериментальным спектром (линия 1), полу-

ченным в настоящей работе. Из рис. 6б следует, что в оже-спектре от графита пики при 255, 265 и 270 эВ сливаются, формируя широкий спектр, однако карбид циркония формирует кубическую решетку, где атомы углерода находятся в междоузлиях и электроны углерода взаимодействуют с электронами циркония вследствие чего формируются энергетические барьеры, локализуя электроны уровней $2s$ и $2p$, происходит перераспределение электронов и формирование отдельных пиков при 255, 265 и 270 эВ, что отображается на спектре. Пик при 275 эВ в карбиде циркония отсутствует, так как d -подзона не заполнена [27].

Анализ электронных спектров (рис. 6а) показывает, что атомы углерода в карбиде циркония значительно изменяют форму электронных спектров циркония, что выражается в росте интенсивности линий и в изменении соотношения интенсивности основного оже-пика при 147 эВ к другим пикам оже-переходов. Вероятно, это связано с переходом электронов углерода в карбиде циркония на уровни $3s$ и $3p$ (с меньшей энергией связи) и возможной реализацией межатомных оже-переходов. Для подтверждения этого была оценена разница между площадями под оже-линиями циркония и карбида циркония, а также углерода и карбида циркония, она составила 6.93 и 6.9 соответственно. Интенсивность линий карбида циркония была выше на 62 эВ по сравнению с цирконием и 70 эВ — с углеродом. Это подтверждает высказанное выше предположение.

ВЫВОДЫ

Сравнение результатов регистрации спектров вторичных электронов в виде $N(E)$, полученных с помощью оже-микронзонда с полевой эмиссией JAMP-9510F (производство Японии) и на модернизированном оже-спектрометре "09-ИОС-10" (производство Россия) показало, что использование нового метода, позволяет регистрировать спектры вторичных электронов в виде $N(E)$ (от 0 эВ) и значительно повышает разрешение пиков спектра. Этот метод расширяет возможности оже-спектроскопии, упрощая получение информации об изменении электронной структуры твердого тела, повышая информативность и точность анализа.

Было обнаружено, что при формировании сплава стали X17ФГ18 и ZrC энергия связи электронов отличается от энергии связи в чистых элементах, а форма оже-спектров изменяется вследствие межатомных оже-переходов.

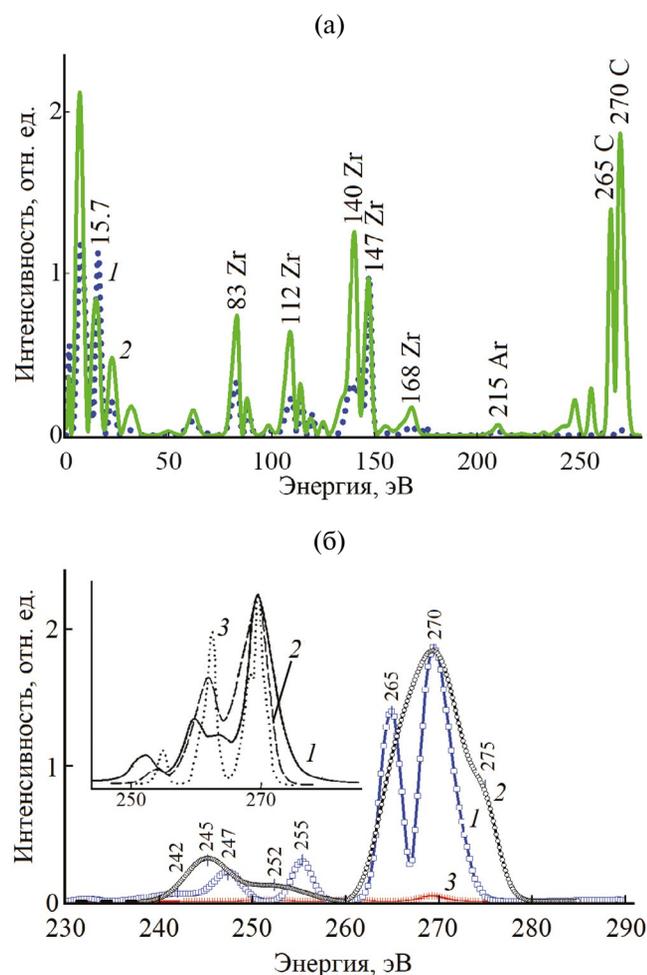


Рис. 6. Оже-спектры: а) — в форме $N(E)$ от Zr (1) и ZrC (2); б), оже-спектры KVV -перехода углерода в ZrC (1), графите (2), Zr (3). На вставке представлены данные из [27]: экспериментальный оже-спектр ZrC (1), самосвертка фотоэлектронного спектра валентной полосы и экспериментального оже-спектра (2), самосвертка экспериментального оже-спектра с совмещенной по пику полной плотности занятых состояний (3).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василевский А.С.* Физика твердого тела. М.: Дрофа, 2010. 206 с.
2. *Панин В.Е., Сурикова Н.С., Смирнова А.С., Почивалов Ю.И.* // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 3. С. 12.
<https://www.doi.org/10.24411/1683-805X-2018-13002>
3. *Кулькова С.Е., Валуцкий Д.В., Смолин И.Ю.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 706.
4. *Mikhaylushkin A.S., Isaev E.I., Vekilov Yu.Kh., Simak S.I.* // Physics of the solid state. 2003. V. 45 (12). P. 2213.
<https://www.doi.org/10.1134/1.1635487>
5. *Лопатина О.В.* Атомная и электронная структура систем Zr–He и Zr–He–H: первопринципные исследования: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТПУ, 2013. 115 с.
6. *Сеньковский Б.В., Усачев Д.Ю., Федоров А.В., Шеляков А.В., Адамчук В.К.* // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 1441.
7. *Сеньковский Б. В.* Электронная энергетическая структура сплавов Ti–Ni и TiNi–Cu: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2013. 125 с.
8. *Soldatov A.V., Kravtsova A.N., Fleet M.E., Harmer S.L.* // J. Phys.: Condensed Matter. 2004. V. 16. № 41. P. 7545.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/031>
9. *Шабанова И.Н., Терехова Н.С., Кормилец В.И.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. Вып. 7. С. 1161.
10. *Гаврилюк В.Г.* // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. № 10. С. 1470.
11. *Simka W., Krzakala A., Kuna K., Korotin D.M., Kurmaev E.Z., Zhidkov I.S., Cholakh S.O., Dercz G., Michalska J., Suchanek K., Gorewoda T.* // Electrochimica Acta. 2013. V. 96. P. 180.
<https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.102>
12. *Ткаченко В.Г., Зауличный Я.В., Кондрашев А.И., Малка А.Н., Абрамов А.А.* // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. 2012. № 1(5). С. 72.
13. *Seah M.P.* // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1999. V. 100. Iss. 1–3. P. 55.
14. *Загоренко А.И., Запорожченко В.И.* Изучение точности измерения интенсивности в электронной оже-спектроскопии. // Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Звенигород. 1991. С. 107.
15. *Загоренко А.И., Запорожченко В.И., Бородинский С.Э., Абашкин Ю.Г.* // Поверхность. 1991. № 3. С. 93.
16. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности. Пер. с англ. / Ред. Шварц К.К. Рига: Знание, 1980. 315 с.
17. *Михайлов Г.М., Бородинский Ю.Г.* // Поверхность. 1982. № 2. С. 85.
18. *Бриггс Д., Сих Н.П.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 598 с.
19. *Захватова М.В., Гильмутдинов Ф.З., Сурнин Д.В.* // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104, № 2. С. 166.
20. *Наркевич Н.А., Гальченко Н.К., Миронов Ю.П.* // Физическая мезомеханика. 2004. № 6. С. 79.
21. Программа моделирования и вычитания фона AAnalyzer. Электронный ресурс <http://rdataa.com/aanalyzer/aanaManual-BO.htm>.
22. *Citrin P.H.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 19. P. 1164.
23. *Yin L.I., Tsang T., Coyle G.J., Yin W., Adler I.* // J. Vacuum Sci. Technol. 1983. V. 1. Iss. 2. P. 1000.
<https://www.doi.org/10.1116/1.572323>
24. *Гребенников В.И., Кузнецова Т.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 68.
25. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
26. *Laurence E. Davis, Noel C. MacDonald, Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, Roland E. Weber.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics. 1976. P. 253.
27. *Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Бородинский Ю.Г.* // Поверхность. 1987. № 8. С. 43–50.

Registration Method of Secondary Electron Spectra and Experimental Studies of the Electronic Structure of Toms of Steel X17AG18 and ZrC Cermets

I. A. Shulepov¹, E. S. Mirovaya¹, A. A. Neiman¹, S. P. Buyakova¹, L. B. Botaeva^{2, *}

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail larisa.b.botaeva@tusur.ru*

An overview of the use of electron spectroscopy for the study of the physico-chemical properties of solids is carried out. It is noted that the main source of information about the electronic states of atoms is the energy distribution of electrons excited by ions, X-ray quanta, and laser beams. The paper briefly discusses the problems that exist in registering the spectra of secondary electrons obtained by exciting the surface of samples with electrons of medium (1–20 keV) energies, and ways to solve these problems in order to increase the information content and accuracy of research results. A method for recording secondary electron spectra in an integral form using an Auger spectrometer is proposed, which allows to increase the energy resolution of the method. The possibilities of the method are demonstrated by the example of experimental studies of zirconium carbide and steel X17AG18.

Keywords: secondary electron spectroscopy, auger electron spectroscopy, energy resolution, zirconium carbide, steel X17AG18.

УДК 537.534

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ФОКУСИРОВАННЫМ ПУЧКОМ ИОНОВ ГАЛЛИЯ

© 2024 г. О. В. Подорожний^{а, *}, А. В. Румянцев^а, Р. Л. Волков^а, Н. И. Боргардт^а

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

*e-mail: lemi@miee.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 28.03.2024 г.

Принято к публикации 28.03.2024 г.

Методом фокусированного ионного пучка в слое термического диоксида кремния при нормальном и наклонном воздействии ионов изготовлены тестовые структуры — прямоугольные углубления, которые исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Экспериментально полученные профили распределения атомов галлия по глубине образца, а также коэффициент распыления сравнивали с результатами моделирования методом Монте-Карло. Вычисления проводили с использованием стандартной непрерывной и дискретно-непрерывной моделей для поверхностной энергии связи атомов в диоксиде кремния. Для нормального падения ионного пучка на основе минимизации *R*-фактора, определяющего совпадение расчетных и экспериментальных данных, найдены оптимальные значения параметров дискретно-непрерывной модели, которые оказались близкими к величинам, используемым в непрерывной модели. Показано, что полученные параметры позволяют с приемлемой точностью моделировать распыление диоксида кремния при углах падения ионного пучка 15° и 30°. Однако при угле скользящего падения 80° возникают существенные различия между экспериментальными и расчетными профилями концентрации атомов галлия, имплантированных в диоксид кремния.

Ключевые слова: распыление материалов ионным пучком, фокусированный ионный пучок, просвечивающая электронная микроскопия, моделирование методом Монте-Карло, диоксид кремния.

DOI: 10.31857/S1028096024100082, **EDN:** SHGGCG

ВВЕДЕНИЕ

В современных нанотехнологиях для прецизионного формирования микро- и наноструктур на поверхности подложек из различных материалов широко применяют подходы, основанные на распылении атомов ускоренными ионами. Одним из наиболее распространенных подходов является метод фокусированного ионного пучка, при помощи которого в образцах диоксида кремния создают различные оптические структуры [1], в том числе фазовые и зонные пластинки [2], наноразмерные дифракционные решетки [3], а также оптические пинцеты [4, 5]. В ряде случаев формирование структур связано с воздействием ионного пучка на подложку при его наклонном падении. Так, пучок ориентируют под углом

к поверхности при приготовлении образцов для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [6], формировании микроструктур [7, 8], изучении самоорганизации рельефа поверхности [9]. Наклонное падение ионного пучка на распыляемую поверхность также происходит при формировании структур с высоким отношением размеров [10].

Для эффективного применения метода фокусированного ионного пучка необходимо оптимизировать процессы распыления атомов образца и имплантации ионов пучка в подложку. Для такой оптимизации исследовали взаимодействие ускоренных ионов с облучаемым веществом экспериментальными методами и с использованием компьютерного моделирования, например, ме-

тодами Монте-Карло [11] и функций уровня [12]. Моделирование методом Монте-Карло наиболее часто проводили для изучения распыления SiO_2 ионами аргона. Например, в [13] рассматривали зависимости коэффициента распыления от энергии падающих ионов при нормальном воздействии, а в [14] — во всем диапазоне углов падения ионного пучка. Вместе с тем закономерности имплантации падающих частиц при вариации угла падения изучены в меньшей степени, как в случае ионов галлия, так и аргона.

Для моделирования методом Монте-Карло необходимо определение поверхностной энергии связи атомов облучаемой ионами подложки. Подробно распыление SiO_2 ионами аргона изучали с использованием ряда реализованных в программном пакете SDTrimSP моделей расчета поверхностной энергии связи [15]. При моделировании предполагали, что энергия связи между атомами кремния равна соответствующей энергии сублимации, и рассматривали различные значения энергии связи атомов кислорода между собой и атомов кремния и кислорода. Было установлено, что физически наиболее обоснованный способ выбора энергии связи между атомами кремния и кислорода приводит к значению 13.3 эВ, при котором возникают большие различия между экспериментальным и расчетным коэффициентами распыления. Для энергии связи атомов кислорода была предложена величина 2.58 эВ, равная половине энергии диссоциации молекулы O_2 , однако лучшего совпадения с экспериментальными данными в рассмотренных моделях достигали при использовании 1 эВ. Небольшое эффективное значение энергии связи между атомами, необходимое для воспроизведения экспериментальных данных, может быть объяснено образованием молекул SiO в ходе ионного воздействия и их последующей десорбцией с поверхности [16, 17]. В [14] моделирование проводили в статическом режиме и энергию связи атомов кремния и кислорода задавали равной 3.2 и 3.3 эВ соответственно. При использовании предложенной в [18] модели для расчета энергии связи атомов кислорода на поверхности кремния выбирали значение 6.79 эВ.

В настоящей работе оптимальные значения поверхностной энергии связи галлия, кремния и кислорода определяли путем количественного сравнения результатов моделирования, проведенных с применением ранее предложенной дискретно-непрерывной модели, с экспериментальными данными, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского микроанализа для углублений, которые формировались при воздействии фокусирующе-

го пучка ионов галлия на диоксид кремния. Установленные значения поверхностной энергии связи использовали для моделирования распыления диоксида кремния ионами галлия при различных углах падения пучка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕСТОВЫХ СТРУКТУР

Распыление термического диоксида кремния толщиной примерно 1.8 мкм, выращенного на кремниевой подложке, проводили фокусируемым ионным пучком в электронно-ионном микроскопе FEI Helios Nanolab 650. Тестовая структура первого типа представляла собой прямоугольное углубление размером 3×3 мкм, сформированное при воздействии дозы ионов галлия $D_0 = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при нормальном падении пучка, токе пучка 900 пА, шаге в двух перпендикулярных направлениях 38.5 нм и времени остановки 1 мкс. При изготовлении тестовых структур второго типа тот же шаблон был использован для облучения трех областей при углах падения пучка 15° , 30° и 80° относительно нормали к поверхности образца. Значения между 40° и 70° не использовали, поскольку в этом интервале углов падения ионного пучка на поверхности образца образуется волнообразный рельеф [12].

Тонкие фольги поперечных сечений сформированных структур приготавливали с применением фокусируемого ионного пучка методом *in situ lift-out* [6]. Он заключается в вырезании ионным пучком тонкой перемычки поперечного сечения микрометровых размеров из объемного образца и последующего ее переноса при помощи иглы-микроманипулятора на сетку-держатель для окончательного утонения. Вся процедура приготовления образца происходит внутри камеры электронно-ионного микроскопа без ее открытия. Фольги исследовали в ПЭМ Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

На рис. 1а, б представлены ПРЭМ- и ВРЭМ-изображения приповерхностной области образца, облученного при нормальном падении ионного пучка. Верхний слой на его поверхности состоит из платины и аморфного углерода ($\text{Pt} + \text{a-C}$), осажденного для защиты поверхности образца в процессе изготовления тонкой фольги методом фокусируемого ионного пучка. На обоих изображениях выделяются области, обогащенные галлием, в которых образуются

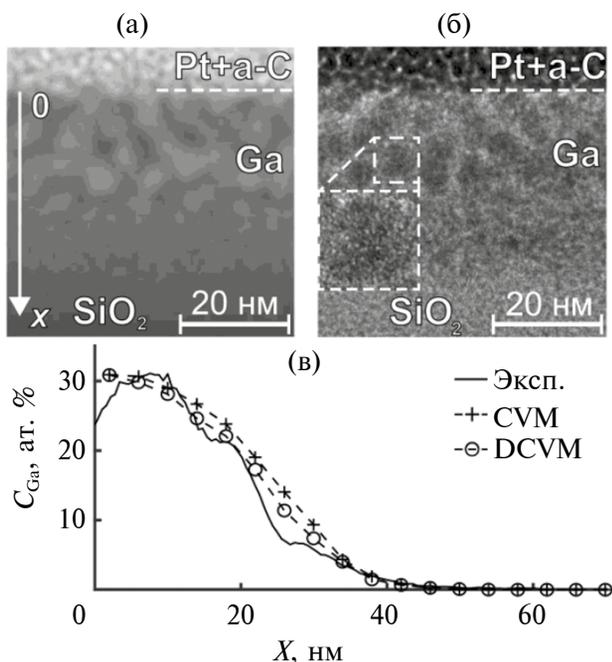


Рис. 1. ПРЭМ- (а) и ВРЭМ-изображения (б) при поверхностной области образца, облученного при нормальном падении пучка; экспериментальный и расчетные в рамках непрерывной (CVM) и дискретно-непрерывной (DCVM) моделей профили распределения концентрации имплантированного Ga по глубине образца (в).

преципитаты с аморфной структурой (рис. 1б, вставка). Средний размер преципитатов составляет около 4–5 нм в приповерхностной области и постепенно уменьшается по мере увеличения глубины их залегания. Эти значения меньше размеров преципитатов Ga, формирующихся в облученном монокристаллическом кремнии и составляющих приблизительно 8 нм [19], но несколько превышают средние размеры преципитатов в SiC, примерно равные 3.5 нм [20]. Отметим, что по сравнению с кремнием в облученном SiO₂ не образуется обедненный атомами галлия тонкий приповерхностный слой [19]. Ниже описанных областей располагается ненарушенный ионной бомбардировкой слой SiO₂.

На рис. 2а-в показаны ПРЭМ-изображения, полученные при наклонном падении ионов. Видно, что при углах падения 15° и 30° средний размер преципитатов остается примерно таким же, как при нормальном падении ионов, и несколько уменьшается до 3–4 нм при скользящем угле падения 80°. Также можно отметить, что при увеличении угла падения область, содержащая преципитаты, сжимается в направлении, перпендикулярном поверхности образца.

В исследуемых областях методом рентгеновского микроанализа были получены двумерные карты распределения атомов галлия. Для нахождения показанных на рис. 1в и рис. 2г–е профилей концентрации галлия по глубине образца $C_{Ga}(x)$ карты усредняли в направлении, параллельном поверхности подложки. Ось x на графиках направлена вглубь образца, как показано на рис. 1а. Из рис. 2г–е видно, что при углах падения ионов пучка 15° и 30° форма профиля концентрации имплантированного галлия схожа с кривой, полученной при нормальном падении пучка, а высота профилей несколько уменьшается. Однако при угле падения ионов 80° профиль концентрации галлия имеет выраженный пик на расстоянии около 10 нм от поверхности подложки. На ПРЭМ-изображении (рис. 2в) в этой области выявляется сплошной светлый слой, возникающий благодаря преципитатам атомов галлия.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Облучение образца диоксида кремния ионным пучком галлия моделировали в программном пакете SDTrimSP 5.07 [21] в динамическом режиме с учетом имплантации атомов галлия в образец. Расчеты выполняли с использованием потенциала межатомного взаимодействия KrC, подложку толщиной 400 нм разделяли на 100 равных слоев. Углы падения пучка ионов задавали в соответствии с экспериментальными значениями, число моделируемых траекторий было равно 30000. Дозу ионов D вычисляли как $D = D_0 \cos \theta$. Атомную плотность образца принимали равной $6.9 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ в соответствии с данными для термического диоксида кремния [22].

Для моделирования воздействия пучка ионов Ga на подложку SiO₂ необходимо определить поверхностную энергию связи атомов галлия U_{Ga} , кремния U_{Si} и кислорода U_O . В наиболее общем виде в так называемой непрерывной модели (continuous variation model) эти величины вычисляют следующим образом:

$$U_{Si} = U_{Si-Si}C_{Si} + U_{Si-O}C_O + U_{Si-Ga}C_{Ga}, \quad (1)$$

$$U_O = U_{O-Si}C_{Si} + U_{O-O}C_O + U_{O-Ga}C_{Ga}, \quad (2)$$

$$U_{Ga} = U_{Ga-Si}C_{Si} + U_{Ga-O}C_O + U_{Ga-Ga}C_{Ga}, \quad (3)$$

где C_{Si} , C_O и C_{Ga} — концентрации атомов Si, O и Ga на поверхности образца, U_{Si-Si} , U_{O-O} и U_{Ga-Ga} — поверхностная энергия связи в химически чистых веществах, U_{X-Y} — энергия связи атомов сорта X, окруженных атомами сорта Y.

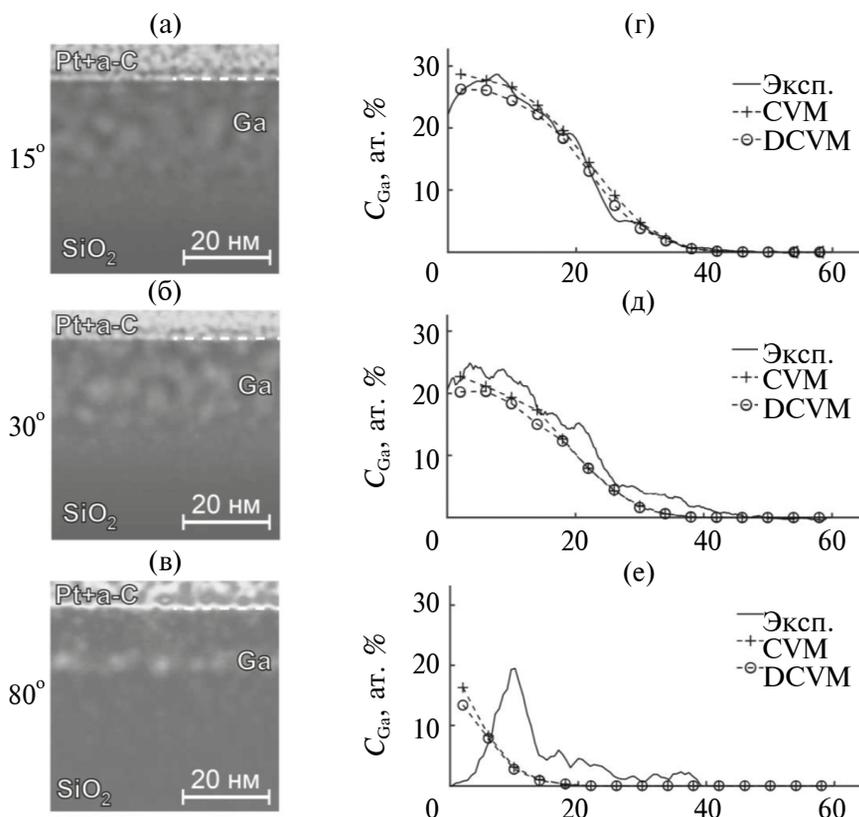


Рис. 2. ПРЭМ-изображения (а–в), экспериментальные и расчетные в рамках непрерывной (CVM) и дискретно-непрерывной (DCVM) моделей профили концентрации имплантированных атомов Ga (г–е) для углов падения пучка 15°, 30°, 80° соответственно.

Для расчетов в рамках непрерывной модели диагональные элементы матрицы поверхностной энергии связи выбирали равными значениям энергии сублимации химически чистых элементов, заданным в пакете SDTrimSP 5.07 по умолчанию: $U_{Si-Si} = 4.7$, $U_{Ga-Ga} = 2.8$ эВ [23] и половине энергии диссоциации молекулы O_2 $U_{O-O} = 2.6$ эВ [15]. Недиагональные элементы матрицы вычисляли согласно часто используемому эмпирическому правилу [15] как среднее арифметическое значений энергии связи химически чистых элементов.

Поскольку в облученном образце выявляются преципитаты галлия (рис. 1а), структура связей в SiO_2 схожа с ранее изученными Si и SiC и атомы образца и ионного пучка слабо взаимодействуют друг с другом ($U_{Si-Ga} \approx U_{Ga-Si} \approx U_{Ga-O} \approx U_{O-Ga} \approx 0$), аналогично [19, 20, 24] для описания процесса распыления диоксида кремния ионами галлия можно использовать дискретно-непрерывную модель (discrete-continuous variation model). Согласно [25] в подвергнутом ионному воздействию термическом SiO_2 основную часть связей состав-

ляют связи между атомами Si и O. Поэтому, следуя [20], для нахождения U_{Si} в распыляемом SiO_2 вводили величину U_{SiO_2} , определяющую энергию, необходимую для удаления атомов кремния из химически чистого диоксида кремния. До начала процесса распыления $U_{Si} = U_{SiO_2}$, а в ходе ионного воздействия имплантация атомов галлия приводит к уменьшению этой энергии, что можно учесть, вводя некоторую функцию $\alpha(C_{Si}, C_O)$ и представляя U_{Si} в виде:

$$U_{Si} = \alpha(C_{Si}, C_O)U_{SiO_2}. \tag{4}$$

Полагая, что функция $\alpha(C_{Si}, C_O)$ может также быть использована и для нахождения энергии связи атомов кислорода, имеем:

$$U_O = \alpha(C_{Si}, C_O)U_{SiO_2}. \tag{5}$$

Вследствие наблюдаемого экспериментально образования преципитатов галлия в диоксиде кремния можно считать, что распыление имплантированных атомов происходит аналогично слу-

чаю объемного химически чистого вещества, и для вычисления энергии связи U_{Ga} вместо формулы (3) можно использовать соотношение

$$U_{Ga} = U_{Ga-Ga}. \quad (6)$$

Представляя $\alpha(C_{Si}, C_O)$ в виде ряда Тейлора в окрестности точки $C_{0Si} = 1/3$, $C_{0O} = 2/3$ и ограничиваясь постоянными и линейными слагаемыми, получим:

$$\alpha(C_{Si}, C_O) = 1 - \alpha_{Si}(C_{0Si} - C_{Si}) - \alpha_O(C_{0O} - C_O), \quad (7)$$

где $\alpha_{Si} = \frac{\partial \alpha}{\partial C_{Si}}|_{C_{0Si}}$, $\alpha_O = \frac{\partial \alpha}{\partial C_O}|_{C_{0O}}$. Предполагая для простоты, что уменьшение энергии связей U_{Si} и U_O при имплантации галлия в диоксид кремния происходит одинаково, будем считать $\alpha_{Si} = \alpha_O = \alpha_1$.

Для реализации дискретно-непрерывной модели в программном пакете SDTrimSP формулы (1) и (2) для энергий связи U_{Si} и U_O представим в виде:

$$U_{Si} = U_{SiO_2}C_{Si} + U_{SiO_2}C_O + (1 - \alpha_1)U_{SiO_2}C_{Ga}, \quad (8)$$

$$U_O = U_{SiO_2}C_{Si} + U_{SiO_2}C_O + (1 - \alpha_1)U_{SiO_2}C_{Ga}. \quad (9)$$

По сравнению с непрерывной моделью, реализующейся в предельном случае при $\alpha_1 = 1$ и при формальном выборе $U_{Si-Si} = U_{O-O} = U_{Si-O} = U_{O-Si} = U_{SiO_2}$, $U_{Si-Ga} = U_{O-Ga} = 0$, этот параметр позволяет получить более медленное убывание энергии связи U_{Si} и U_O с ростом концентрации имплантированных атомов галлия.

Для поиска оптимальных значений поверхностной энергии связей при распылении ионами галлия диоксида кремния варьировали три параметра: U_{SiO_2} , U_{Ga-Ga} и α_1 . Сравнение результатов расчетов для каждого набора варьируемых параметров с экспериментальными данными проводили при помощи R -фактора. В отличие от [20] профили концентрации имплантированных атомов Ga сопоставляли не только в области их пикового значения, но и по всей глубине проникновения таких атомов в подложку:

$$R = \frac{(Y - Y_E)^2}{Y_E^2} + \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{(C_{Ga}^{(i)} - C_{GaE}^{(i)})^2}{C_{E_{max}}^2}, \quad (10)$$

где Y и Y_E — расчетный и экспериментальный коэффициенты распыления, $C_{Ga}^{(i)}$ и $C_{GaE}^{(i)}$ — концен-

трации атомов галлия на глубине x_i в i -й точке расчетного и экспериментального профилей, $C_{E_{max}}$ — максимальное значение концентрации галлия в экспериментальном профиле, N — количество точек в расчетном профиле концентрации $C_{Ga}(x)$ (рис. 1в). Для использования формулы (10) проводили интерполяцию экспериментальных значений C_{Ga} в точках x_i расчетного профиля.

Величины U_{SiO_2} и U_{Ga-Ga} варьировались в пределах 0–10 эВ с шагом 0.5 эВ, параметр α_1 — в пределах от нуля до единицы с шагом 0.1. После установления приблизительного положения точки минимума R -фактора шаг вариации энергии связи был уменьшен до 0.1 эВ, и U_{SiO_2} и U_{Ga-Ga} изменялись в пределах от 3.5 до 4.5 и от 2 до 3 эВ соответственно. Трехмерное распределение R -фактора для $Y_E = 3.0$ представлено на рис. 3а. Видно, что минимум функции R находится при $U_{SiO_2} = 3.7$, $U_{Ga-Ga} = 2.7$ эВ и $\alpha_1 = 0.8$. Соответствующий профиль концентрации атомов Ga представлен на рис. 1в. На рис. 3б–г также показаны сечения распределения, полученные для каждого из трех варьируемых параметров в области, содержащей окрестность точки минимума. Из рисунков видно, что R -фактор главным образом зависит от U_{SiO_2} , а вариации α_1 лишь незначительно влияют на его значение.

Полученные параметры U_{Ga-Ga} и U_{SiO_2} близки к используемым в рамках непрерывной модели значениям энергии $U_{Si-O} = U_{O-Si} = 3.65$ и $U_{Ga-Ga} = 2.8$ эВ. Вследствие этого результаты моделирования профилей концентрации атомов галлия, вычисленные с помощью непрерывной и дискретно-непрерывной моделей, близки к друг другу (рис. 1в).

Моделирование облучения ионами Ga^+ подложки SiO_2 при отклонении ионного пучка от нормального падения на 15°, 30° и 80° было выполнено с использованием дискретно-непрерывной модели с полученными значениями параметров, а также с помощью непрерывной модели. Вычисленные профили концентрации атомов Ga (рис. 2г, д) показывают, что оба варианта позволяют адекватно моделировать распыление диоксида кремния ионами галлия при углах наклона 15° и 30°. При угле падения ионного пучка 80° (рис. 2е) ни одна из рассмотренных моделей поверхностной энергии связи не дает возможности предсказать профиль концентрации имплантированных атомов Ga с ярко выраженным пиком на расстоянии около 10 нм от поверхности образца.

Результаты вычислений также показывают, что стационарного режима распыления поверхности

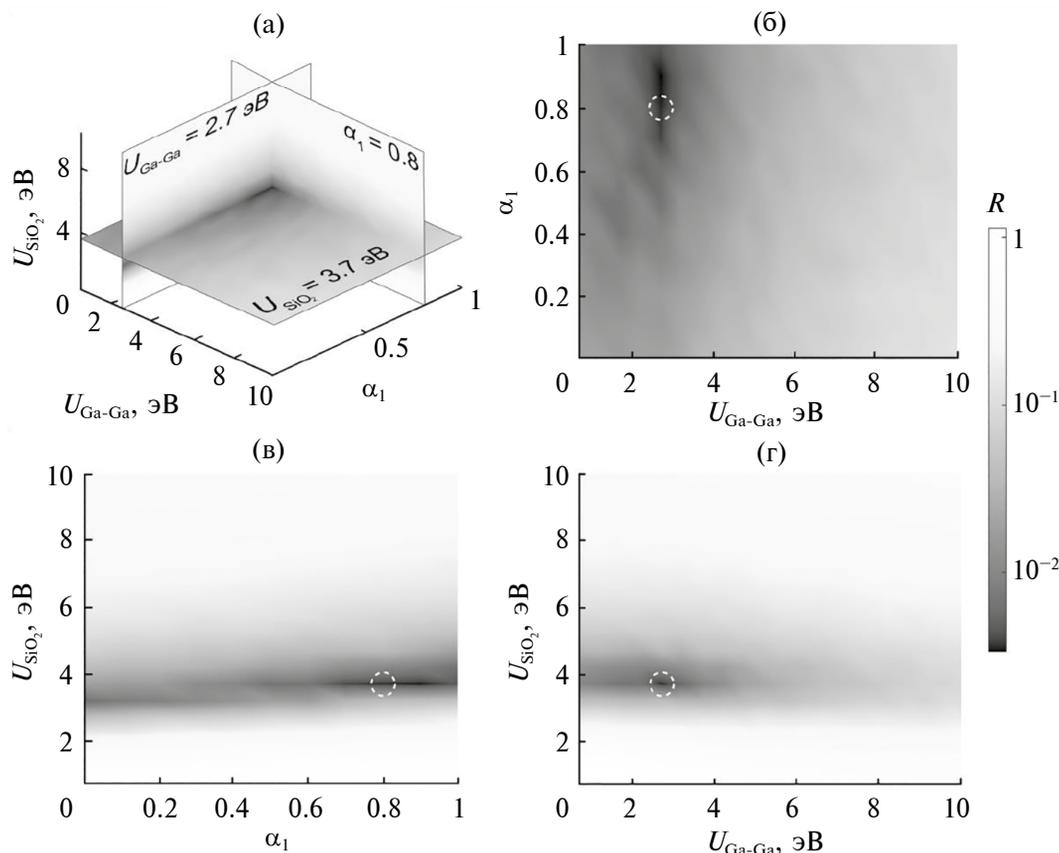


Рис. 3. Трехмерное распределение R -фактора в случае $Y_E = 3.0$ (а) и его сечения в области минимума при $U_{\text{SiO}_2} = 3.7$ эВ (б), $U_{\text{Ga-Ga}} = 2.7$ эВ (в), $\alpha_1 = 0.8$ (г). Пунктирными окружностями отмечены области минимума R -фактора.

образца достигали при дозе 10^{17} см $^{-2}$ при нормальном падении ионного пучка, и доза уменьшалась до 9×10^{16} , 6×10^{16} и 10^{16} см $^{-2}$ при углах его падения, равных 15° , 30° и 80° соответственно.

С целью систематизации данных все результаты внесены в табл. 1. Сравнение значений R -фактора, а также экспериментальных и расчетных профилей на рис. 1 и 2, полученных с помощью непрерывной и дискретно-непрерывной моделей, позволяет заключить, что оба варианта с приемлемой точностью дают возможность моделировать процесс распыления диоксида кремния ионами галлия. В отличие от [19], несмотря на схожие закономерности образования преципитатов в SiO_2 и Si при облучении ионами Ga, использование дискретно-непрерывной модели с оптимальными значениями подгоночных параметров лишь в небольшой степени улучшает совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных по сравнению со стандартной непрерывной моделью.

Полученная в работе в результате варьирования энергия связи галлия 2.7 эВ согласуется

со стандартным значением 2.8 эВ и сильно отличается от величины 8 эВ, предложенной в [19] для адекватного описания экспериментального профиля имплантированного галлия в монокристаллическом кремнии при его распылении в стационарном режиме. По-видимому, данный результат для SiO_2 можно объяснить отсутствием существенного перераспределения имплантированных атомов в ходе процессов, не учитываемого при моделировании в приближении бинарных столкновений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения распыления термического диоксида кремния ионами галлия сформированы тестовые структуры прямоугольной формы при нормальном и наклонном падении фокусированного ионного пучка. Полученные структуры изучены методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, по данным которого построены профили распределения атомов галлия по глубине облученного образца. Найденные

Таблица 1. Сравнение экспериментальных данных (коэффициентов распыления Y и R -факторов) для различных углов падения ионного пучка с результатами моделирования, полученными с использованием двух моделей расчета поверхностной энергии связи

Угол падения пучка, град	Y, R	Непрерывная модель $U_{\text{Ga-Ga}} = 2.8 \text{ эВ},$ $U_{\text{Si-O}} = 3.65 \text{ эВ}$	Дискретно-непрерывная модель $U_{\text{Ga-Ga}} = 2.7 \text{ эВ},$ $U_{\text{SiO}_2} = 3.7 \text{ эВ}, \alpha_1 = 0.8$	Эксперимент [12]
0	Y	2.93	2.98	3.0
	R	0.008	0.003	–
15	Y	3.21	3.26	3.6
	R	0.018	0.012	–
30	Y	4.18	4.30	4.1
	R	0.004	0.009	–
80	Y	24.08	23.36	28.4
	R	0.115	0.107	–

экспериментальные профили при нормальном падении ионного пучка сравнивали с результатами моделирования методом Монте-Карло с применением дискретно-непрерывной модели расчета поверхностной энергии связи атомов. В ней энергия U_{SiO_2} , необходимая для удаления атомов кремния и кислорода из химически чистого SiO_2 , энергия связи между атомами галлия $U_{\text{Ga-Ga}}$ и величина α_1 , учитывающая влияние образующихся преципитатов Ga на распыление диоксида кремния, являются подгоночными параметрами. Их значения, найденные путем минимизации R -фактора, оказались равными: $U_{\text{SiO}_2} = 3.7$, $U_{\text{Ga-Ga}} = 2.7 \text{ эВ}$ и $\alpha_1 = 0.8$. Полученная величина U_{SiO_2} хорошо согласуется с энергией 3.65 эВ, используемой в стандартной непрерывной модели и вычисленной как среднее арифметическое значений поверхностной энергии связи химически чистых кремния и кислорода, а энергия связи атомов галлия практически не отличается от обычно используемого значения 2.8 эВ.

Установленные параметры дискретно-непрерывной модели позволили с приемлемой точностью описать профили имплантированного в диоксид кремния галлия и вычислить коэффициенты распыления при углах падения ионного пучка 15°, 30°. При его скользком падении под углом 80° моделирование предсказывает адекватное значение коэффициента распыления, но не позволяет получить реалистичное распределения атомов галлия по глубине образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 23-19-00649).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sloyan K., Melkonyan H., Dahlem M.S.* // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2020. V. 107. P. 4469. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05327-5>
2. *Ribeiro R.S.R., Dahal P., Guerreiro A., Jorge P.A.S., Viegas J.* // Sci. Rep. 2016. V. 7. P. 4485. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04490-2>
3. *Nayak K.P., Kien F.L., Kawai Y., Hakuta K., Nakajima K., Miyazaki H.T., Sugimoto Y.* // Opt. Express. 2011. V. 19. № 15. P. 14040. <https://doi.org/10.1364/OE.19.014040>
4. *Cabrini S., Liberale C., Cojoc D., Carpentiero A., Prasciolu M., Mora S., Degiorgio V., De Angelis F., Di Fabrizio E.* // Microelectron. Eng. 2006. V. 83. P. 804. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.247>
5. *Berthelot J., Acimović S.S., Juan M.L., Kreuzer M.P., Renger J., Quidant R.* // Nat. Nanotechnol. 2014. V. 9. P. 295. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2014.24>
6. *Mayer J., Giannuzzi L.A., Kamino T., Michael J.* // MRS Bull. 2007. V. 32. № 5. P. 400. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.63>

7. Han Zh., Vehkamäki M., Leskelä M., Ritala M. // *Nanotechnology*. 2014. V. 25. P. 115302. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/11/115302>
8. Kim H. B., Hobler G., Steiger A., Lugstein A., Bertagnolli E., Platzgummer E., Loeschner H. // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2011. V. 12. P. 893. <https://doi.org/10.1007/s12541-011-0119-3>
9. Alkemade P.F.A. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 107602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.107602>
10. Kim H.B. // *Microelectron. Engin.* 2011. V. 88. № 11. P. 3365. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.07.008>
11. Mahady K.T., Tan S., Greenzweig Y., Raveh A., Rack P.D. // *Nanotechnology*. 2018. V. 29. № 49. P. 495301. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aae183>
12. Rumyantsev A.V., Borgardt N.I., Volkov R.L., Chaplygin Y.A. // *Vacuum*. 2022 202. P.111128. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111128>
13. Seah M.P., Nunnery T.S. // *J. Phys. D.* 2010. V. 43. № 25. P. 253001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/253001>
14. Duan G., Xing T., Li Y. // *AOMATT. SPIE*. 2012. V. 8416. P. 585. <https://doi.org/10.1117/12.973697>
15. Mutzke A., Schneider R., Eckstein W., Dohmen R., Schmid K., von Toissaint U., Bandelow G. SDTrimSP Version 6.00 IPP Report 2019-2, 2019. 91 p.
16. Бачурин В.И., Кривелевич С.А., Потапов Е.В., Чурилов А.Б // *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.* 2007. № 3. С. 19.
17. Бачурин В.И., Изюмов М.О., Амиров И.И., Шуваев Н.О. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 2. С. 146. <https://doi.org/10.7868/S0367676518020035>
18. Kudriavtsev Y., Villegas A., Godines A., Asomoza R. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 239. № 3–4. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.014>
19. Румянцева А.В., Подорожный О.В., Волков Р.Л., Боргардт Н.И. // *Изв. вузов. Электроника*. 2023. Т. 28. № 5. С. 555. <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2023-28-5-555-568>
20. Румянцева А.В., Подорожный О.В., Волков Р.Л., Боргардт Н.И. // *Изв. вузов. Электроника*. 2022. Т. 27. № 4. С. 463. <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2022-27-4-463-474>
21. Mutzke A., Bandelow G., Schmid K. News in SDTrimSP Version 5.05, 2015. 46 p.
22. El-Kareh B., Hutter L.N. *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*. New York: Springer Science & Business Media, 1995. 602 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2209-6>
23. Eckstein W. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. Berlin–Heidelberg: Springer, 2013. 296 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-73513-4>
24. Румянцева А.В., Боргардт Н.И., Волков Р.Л. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 6. С. 102. <https://doi.org/10.7868/S0207352818060197>
25. Hofmann S., Thomas III J.H. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1983. V. 1. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1116/1.582540>

Study of Silicon Dioxide Sputtering by a Focused Gallium Ion Beam

O. V. Podorozhny^{1,*}, A. V. Rumyantsev¹, R. L. Volkov¹, N. I. Borgardt¹

¹*National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, 124498 Russia*

*e-mail: lemi@miee.ru

Test structures in the form of rectangular boxes fabricated on thermal silicon dioxide substrates under normal and oblique ion bombardment using the focused ion beam technique were studied by transmission electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis. The experimentally obtained depth distribution profiles for gallium atoms, as well as the sputtering yields, were compared with the results of Monte Carlo simulations. Calculations were carried out using standard continuous and discrete-continuous models for the surface binding energy of atoms in silicon dioxide. For the normal incidence of the ion beam, based on minimizing the value of the *R*-factor, which characterizes the agreement between the calculated and experimental data, the optimal values of the parameters of the discrete-continuous model were found, which turned out to be close to the values used in the continuous model. It is shown that the obtained parameters make it possible to simulate silicon dioxide sputtering with acceptable accuracy at ion beam incidence angles of 15° and 30°. However, at a grazing incidence angle of 80°, significant differences arise between the experimental and calculated profiles of the concentration of gallium atoms implanted in silicon dioxide.

Keywords: ion beam sputtering, focused ion beam, transmission electron microscopy, Monte Carlo simulation, silicon dioxide.

УДК 533.93:537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ТИТАНА В КРЕМНИЙ В УСЛОВИЯХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЧКА НА ПОВЕРХНОСТЬ

© 2024 г. А. И. Иванова^{a,*}, Д. О. Вахрушев^a, О. С. Корнева^a, А. В. Гурулев^a,
В. А. Варлачев^a, Д. Д. Ефимов^b, А. А. Чернышев^c

^aНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

^bБалтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041 Россия

^cНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: bai@tpu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2024 г.

Методы модификации поверхностного и приповерхностных слоев материалов и покрытий ионными пучками находят применение во многих областях науки и техники. Развитие методов глубокого ионного легирования приповерхностных слоев полупроводниковых материалов, а также металлов и сплавов благодаря усилению радиационно-стимулированной диффузии в условиях, когда глубокие слои облучаемого образца не подвергаются значительному температурному воздействию, представляет значительный интерес для практической реализации технологий направленного улучшения эксплуатационных свойств деталей и изделий различного назначения. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей и закономерностей высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в несколько сотен мА/см² с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов длительностью менее 1 мс с плотностью мощности, достигающей нескольких десятков кВт/см². Впервые на примере имплантации титана в кремний показано, что сочетание высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка ионов высокой плотности мощности обеспечивает возможность роста глубины ионного легирования от долей мкм до 6 мкм за счет увеличения времени облучения от 0.5 до 60 мин.

Ключевые слова: ионная имплантация, энергетическое воздействие, динамика температурных полей, радиационно-стимулированная диффузия, глубокое ионное легирование, ионы титана, кремний, модификация поверхности, вакуумная дуга, инфракрасный пирометр.

DOI: 10.31857/S1028096024100095, **EDN:** SHEYEO

ВВЕДЕНИЕ

Методы модификации поверхностей металлов, сплавов и полупроводниковых материалов ионными пучками [1–24] представляют значительный интерес для направленного изменения физико-механических и электрофизических свойств во многих областях науки и техники. Расширению возможностей практического применения ионной имплантации как в полупроводниковые материалы, так и в металлы и сплавы может

способствовать увеличение толщины ионно-модифицированных слоев. Предложенный в работе [25] метод высокоинтенсивной имплантации ионов низкой энергии продемонстрировал возможность увеличения глубины ионно-легированного слоя за счет радиационно-стимулированной диффузии до нескольких десятков и сотен микрометров. Высокая плотность тока в ионном пучке и значительный разогрев облучаемых материалов способствуют диффузии имплантируемых атомов на глубину, многократно превышающую проек-

тивный пробег ионов. В тоже время, во многих случаях разогрев облучаемых образцов до высокой температуры в процессе ионной имплантации приводит к негативному изменению морфологии как в легированном слое, так и во всем объеме материала.

В работе [26] рассмотрена возможность модификации приповерхностного слоя высокоинтенсивным импульсно-периодическим пучком без существенного изменения морфологии и свойств облучаемого материала за пределами легированного слоя. Метод предполагает сочетание высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия на поверхность пучков ионов с высокой импульсной плотностью мощности. При таком подходе средняя температура облучаемой мишени может быть ограничена до значений, при которых не происходит ухудшение ее структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию на примере имплантации титана в кремний особенностей и закономерностей высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в несколько сотен $\text{мА}/\text{см}^2$ с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов длительностью менее 1 мс с плотностью мощности, достигающей нескольких десятков $\text{кВт}/\text{см}^2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на комплексной установке, оснащенной модифицированным ионным источником “Радуга-5”, описанной в работе [25]. Вакуумно-дуговой испаритель генерировал плазму титана в непрерывном режиме при токе разряда 130 А. Для экстракции ионов использовали одиночный сеточный электрод в виде части сферы радиусом 130 мм, с размером ячейки сетки 1×1 мм и прозрачностью 64%. Для отсечки осаждения микрокапельной фракции вакуумно-дугового разряда при генерации титановой плазмы на облучаемую поверхность, как и в работе [25], применяли дисковый электрод, расположенный на оси источника ионов. Генерацию пучка осуществляли в импульсно-периодическом режиме с помощью генератора импульсного напряжения с длительностью импульсов 500 мкс, с амплитудой потенциалов смещения 30 кВ. В качестве образцов использовали пластины монокристаллического кремния *n*-типа с кристаллографической ориентацией (111), размером 40×10 мм и толщиной 380 мкм. Образцы имели полированную поверхность с низкой шероховатостью (не более

10 нм), что позволяло получать хорошее разрешение по глубине в исследованиях импульсной диффузии имплантированных атомов на глубину, превышающую 1000 нм. Образцы крепили на держателе с частичным теплоотводом за счет четырех стержней из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 5 мм. Импульсно-периодический нагрев поверхности и прогрев всего образца происходил за счет энергии пучка. Мишень располагали перпендикулярно оси пучка.

Для измерения импульсной температуры поверхности и средней температуры образца применяли высокоскоростной инфракрасный пирометр KLEIBER KGA 740-LO. Характерная осциллограмма импульса с пирометра, отражающая динамику изменения температуры поверхности кремния при облучении импульсом ионов титана длительностью менее 1 мс представлена на рис. 1. Осциллограмма показывает, что начальная температура образца составляла 450°C с динамическим увеличением в течение действия импульса ионного пучка длительностью 500 мкс. После окончания импульса имеет место сверхбыстрое охлаждение поверхности за счет отвода тепла вглубь мишени благодаря теплопроводности кремния.

Сверхвысокотемпературная имплантация ионов титана с флуенсом до 10^{19} ион/ см^2 в условиях частичного прогрева всего образца ионным пучком и существенного импульсного нагрева поверхности обеспечивало диффузионное легирование кремния титаном в зависимости от времени и флуенса облучения.

Методами спектроскопии резерфордского обратного рассеяния альфа-частиц и просвечи-

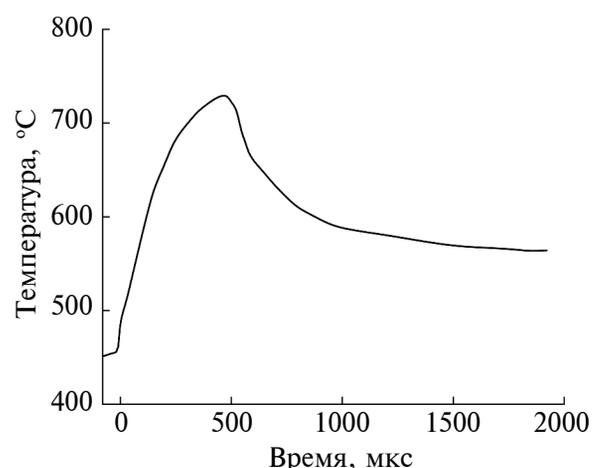


Рис. 1. Динамика изменения температуры поверхности кремния при облучении пучком ионов титана длительностью менее 1 мс.

вающей электронной микроскопии исследованы концентрация и пространственное распределение имплантированного титана. Для анализа имплантированных образцов методом резерфордовского обратного рассеяния использовали ускоритель на базе электростатического генератора высокового напряжения типа Ван-де-Граафа. В качестве зондирующего пучка были использованы ионы гелия с энергией 1.5 МэВ, угол между пучком и нормалью к образцу составлял 5° , угол рассеяния — 160° . Исследование распределения титана и кремния по глубине облучаемой мишени проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были проведены исследования по осаждению титанового покрытия на поверхность кремниевого образца при использовании дискового электрода, расположенного по оси источника ионов. Дисковый электрод препятствовал прямому пролету и осаждению на образец как макрочастиц, так и титановой плазмы. Наличие у ионов тепловой энергии приводило к расширению плазмы и ее осаждению в области фокусировки ионного пучка. Экспериментально измеренная скорость осаждения пленки титана на подложку из кремния в центре мишени составила около $2.7 \text{ \AA}/\text{с}$.

Исследования закономерностей изменения пространственного распределения титана в кремнии при сочетании импульсно-периодической высокоинтенсивной имплантации с одновременным энергетическим воздействием ионного пучка на поверхность проводили при частоте импульсов высоковольтного смещения до 1 имп./с в зависимости от времени облучения в диапазоне от 0.5 до 15 мин и амплитуде потенциала смещения 30 кВ.

Применение импульсного пирометра KLEIBER 740-LO с нижней границей измеряемой температуры 300°C предопределил условия экспериментов. Облучение образцов проводили с их интегральным нагревом до температуры вблизи нижнего предела чувствительности пирометра.

Первый образец облучали в течение 0.5 мин при ускоряющем потенциале 30 кВ. Флуенс ионного облучения с учетом частоты следования импульсов и плотности ионного тока немного превышал $2 \times 10^{17} \text{ ат.}/\text{см}^2$. Спектр резерфордовского обратного рассеяния облученного образца представлен на рис. 2а (кривая 1). Восстановленный из данных спектра профиль распределения имплантированного титана в кремнии показан на рис. 2б (кри-

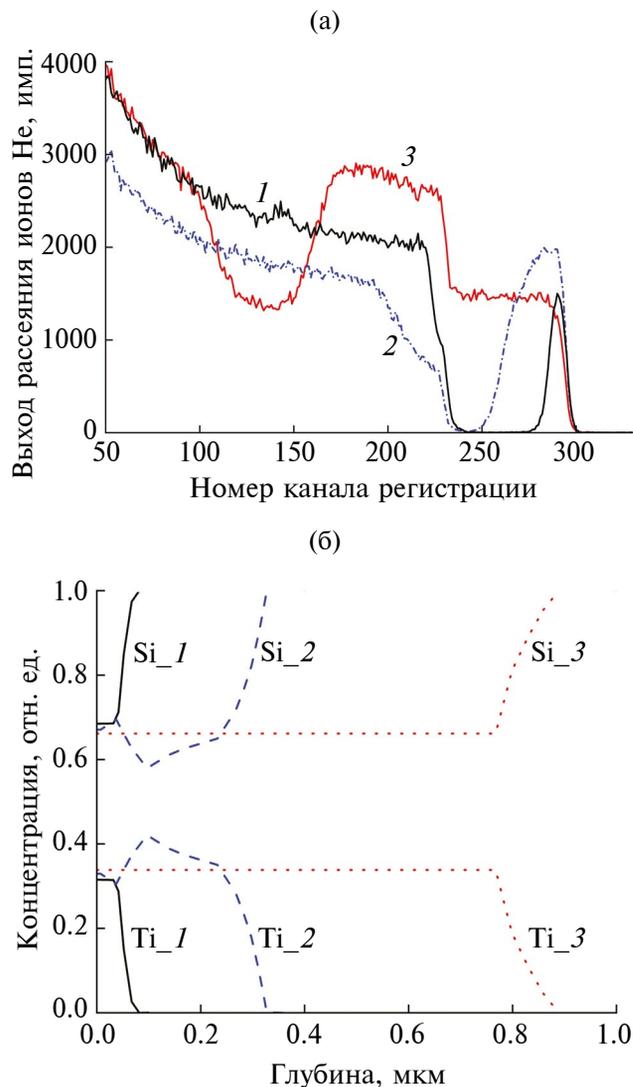


Рис. 2. Спектры резерфордовского обратного рассеяния (а) и распределение примеси титана по глубине кремниевого образца (б) при облучении в течение 0.5 (1); 5 (2); 15 мин (3).

вая Ti_1). Форма профиля распределения титана указывает на высокодозовый режим ионной имплантации, когда из-за ионного распыления максимум концентрации оказывается на поверхности облучаемой мишени. Измерение температуры поверхности импульсным пирометром показало, что к концу облучения максимальная температура поверхности в импульсе достигала 348°C . Спектр резерфордовского обратного рассеяния и профиль распределения имплантированного титана указывают на отсутствие значимой диффузии титана в кремнии при этих условиях.

Увеличение времени облучения до 5 мин с соответствующим увеличением флуенса ионной имплантации при сохранении остальных параметров пучка привело к существенному

изменению распределения имплантированного титана в кремнии. На рис. 2а (кривая 2) показан спектр резерфордовского обратного рассеяния со значительным увеличением числа каналов, регистрирующих титан и характерным изменением в каналах, регистрирующих кремний. Восстановленные по программе SIMNRA (версия 7.03) [27] профили распределения титана и кремния показаны на рис. 2б (кривые Ti_2 и Si_2). Данные распределения указывают на высокоинтенсивную имплантацию с диффузией титана на глубину более 0.3 мкм. Концентрация титана достаточно однородна по глубине имплантированного слоя, составляет около 32 ат. % и примерно совпадает с уровнем концентрации, который был достигнут при имплантации в течение 0.5 мин.

Дальнейшее увеличение времени облучения до 15 мин привело к существенному росту толщины ионно-легированного слоя. Облучение проводили в условиях варьирования частотой импульсов ускоряющего потенциала. В начале облучения частота импульсов составляла 4 имп./с. После того, как установившаяся температура образца достигала 450°C, ее дальнейшую стабилизацию поддерживали изменением частоты импульсов. Спектр резерфордовского обратного рассеяния образца при данном режиме облучения представлен на рис. 2а (кривая 3). Спектр сложной формы указывает на очень широкий слой титана по сравнению с остальными образцами. Пространственные распределения титана и кремния, соответствующие данному спектру, показаны на рис. 2б (кривые Ti_3 и Si_3). Очевидно, что имеет место диффузия титана на глубину более 0.7 мкм, что на несколько порядков превышает проективный пробег имплантируемых ионов титана, имеющих с учетом зарядового состава ионов среднюю энергию около 60 кэВ в кремнии. Характерно, что соотношение концентраций титана и кремния остается постоянным по всей толщине ионно-легированного слоя.

Дальнейшее увеличение времени высокоинтенсивной ионной имплантации с одновременным энергетическим воздействием ионного пучка на поверхность кремния до 30 и 60 мин привело к формированию ионно-легированных слоев с толщиной, существенно превышающих 1 мкм. Применение альфа-частиц для анализа ионно-легированных слоев методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния ограничило глубину анализируемого слоя в пределах 1 мкм. Данные, полученные при имплантации в течение 30 мин, показали, что концентрация титана в легированном слое толщиной более 1 мкм составляет 32 ат. %. При увеличении времени имплантации до 60 мин концентрация титана немного увеличилась и достигла 39 ат. %.

Исследование по глубине образца кремния, облученного ионами титана в течение 60 мин, было также проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3). Данные демонстрируют, что легированный слой имеет толщину 6 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые показана возможность реализации высокоинтенсивной имплантации ионов титана при плотностях тока в пределах 0.5 А/см² с одновременным энергетическим воздействием на поверхность пучка ионов длительностью менее 1 мс с плотностью мощности, достигающей 50 кВт/см². На примере имплантации титана в кремний впервые показано, что сочетание высокоинтенсивной имплантации ионов и энергетического воздействия пучка ионов высокой плотности мощности обеспечивает возможность роста глубины ионного легирования от долей мкм до 6 мкм за счет увеличения времени облучения от 0.5 до 60 мин. Полученные результаты представляют интерес для развития техники и технологий глубокого ионного легирования приповерхностных слоев полупроводниковых материалов, а также металлов и сплавов благодаря усилению радиационно-стимулированной

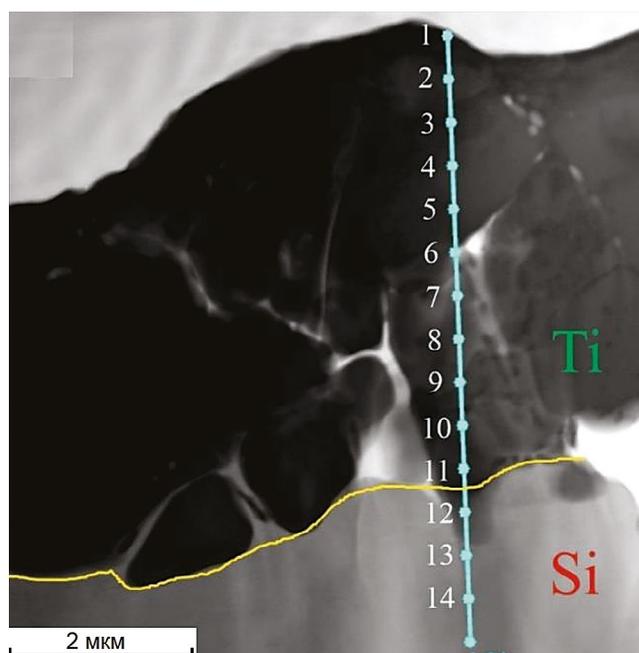


Рис. 3. Изображение поперечного сечения образца кремния, облученного пучком титана в течение 60 мин, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, с указанием областей съемки спектров резерфордовского обратного рассеяния.

диффузии в условиях, когда глубокие слои обрабатываемого образца не подвергаются значительному температурному воздействию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10061).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И. Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 184 с.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
3. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1991. 240 с.
4. Челядинский А.Р., Комаров Ф.Ф. // УФН. 2003. Т. 173. № 8. С. 813.
<https://www.doi.org/10.1070/PU2003v046n08ABEN001371>.
5. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 328 с.
6. Борисов А.М., Крит Б.Л., Куликаускас В.С., Семенова Н.Л., Суминов И.В., Тихонов С.А. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 2. С. 137.
7. Ryssel H., Ruge I. Ion implantation. Chichester: Wiley, 1986. 478 p.
<https://www.doi.org/10.1002/sia.740100409>
8. Williams J.S., Poate J.M., Ion Implantation and Beam Processing, 1st ed. Orlando: Academic, 1984. 432 p.
9. Komarov F.F. // Phys.-Uspekhi. 2003. V. 46. № 12. P. 1253.
<https://www.doi.org/10.1070/PU2003v046n12ABEN001286>
10. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, 1st ed. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. 645 p.
11. Valiev S.H., Pugacheva T.S., Jurabekova F.G., Lem S.A., Miyagawa Y. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1997. V. 127–128. P. 265.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00937-8](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00937-8)
12. Ho P.S. // Surf. Sci. 1978. V. 72. № 2. P. 253.
[https://www.doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90294-7](https://www.doi.org/10.1016/0039-6028(78)90294-7).
13. Miotello A., Mazzoldi P. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 4235.
<https://www.doi.org/10.1063/1.332527>
14. Eltoukhy A.H., Green J.E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 8. P. 4444.
<https://www.doi.org/10.1063/1.328265>
15. Sizmann R. // J. Nucl. Mater. 1978. V. 69–70. P. 386.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90256-8](https://www.doi.org/10.1016/0022-3115(78)90256-8)
16. Patent 2787564 (US). Forming semiconductor devices by ionic bombardment. / Bell Telephone Laboratories Inc., New York. Shockley W. // 1957.
17. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams, 1st ed. Berlin: Springer, 2013. 414 p.
18. Ryabchikov A.I., Stepanov I.B., Dektjarev S.V., Sergeev O.V. // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. P. 810.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1148585>
19. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. // Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. № 2. P. 501.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3655529>
20. Anders A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, 1st ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 2000. 760 p.
21. Widner M., Alexeff I., Jones W.D., Lonngren K.E. // Phys. Fluids. 1970. V. 13. P. 2532.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1692823>
22. Anders A. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 93. № 2–3. P. 158.
[https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00037-6](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00037-6)
23. Wei R. // Surf. Coat. Technol. 1996. V. 83. P. 218.
[https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02828-5](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02828-5)
24. Anishchik V.M., Uglov V.V. Modification of Instrumental Materials by Ion and Plasma Beams. Minsk: Belarus. Gos. Univ., 2003. 177 p. [in Russian].
25. Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Dektyarev S.V., Sivin D.O., Shevelev A.E. // Vacuum. 2017. V. 143. P. 447.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.011>
26. Ryabchikov A.I. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2021. V. 49. № 9. P. 2529.
<https://www.doi.org/10.1109/TPS.2021.3073942>.
27. SIMNRA Computer simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE by Matej Mayer [Электронный ресурс]. <https://mam.home.ipp.mpg.de/Download.html>. Дата обращения: 14.11.2022.

Investigation of High-Intensity Implantation of Titanium Ions into Silicon under Conditions of the Beam's Energy Impact on the Surface

A. I. Ivanova^{1,*}, D. O. Vakhrushev¹, O. S. Korneva¹, A. V. Gurulev¹, V. A. Varlachev¹,
D. D. Efimov², A. A. Chernyshev³

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

²*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

³*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: bai@tpu.ru

Methods of modifying surface and near-surface layers of materials and coatings by ion beams can be applied in many fields of science and technology. To practically implement the technologies for the targeted improvement of the performance properties of parts and products for various purposes, it is of great interest to develop the methods of deep ion doping of near-surface layers of semiconductor materials, as well as metals and alloys due to the enhancement of radiation-stimulated diffusion under conditions when the irradiated sample's deep layers are not subjected to significant temperature impact. This work studies the features and regularities of the implementing the synergy of high-intensity titanium ion implantation at current densities of several hundred milliamps per square centimeter with simultaneous energy impact of a submillisecond ion beam with a power density reaching several tens of kilowatts per square centimeter on the surface. This work is the first to show that the synergy of high-intensity ion implantation and the energy impact of a high-power density ion beam, taking the titanium implantation into silicon as an example, provides the possibility of increasing the ion doping depth from fractions of a micron to 6 μm by increasing the irradiation time from 0.5 to 60 min.

Keywords: ion implantation, energy impact, temperature field dynamics, radiation-stimulated diffusion, deep ion doping, synergy, titanium ions, silicon, surface modification, vacuum arc, infrared pyrometer.

УДК 621.382:537.534.8

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ С ПОРИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ

© 2024 г. Н. Н. Никифорова^{a, b}, Б. Л. Оксенгендлер^{b, c, *, *}, Х. Б. Ашуров^a,
Б. Р. Кутлимуротов^a, С. Е. Максимов^a, О. А. Галкина^c

^aИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, 100125 Узбекистан

^bИнститут материаловедения НПО “Физика-Солнце” Академии наук Республики Узбекистан,
поселок “Солнце”, Паркентский район, Ташкентская область, 102226 Узбекистан

^cИнститут химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100128 Узбекистан

*e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принято к публикации 28.02.2024 г.

Для объектов с топологической и фрактальной размерностью (на примере “кулоновского взрыва”) рассмотрена физика модификации электронно-стимулированных процессов в пористых средах при облучении многозарядными ионами. Построена квазиодномерная модель, представляющая собой удобный методический аппарат, описывающий характерные явления в различных средах. Полученные результаты оценены в рамках концепции “сложность”.

Ключевые слова: радиационные эффекты, пористые структуры, “кулоновский взрыв”, оже-процесс, синергетика, “сложность”, ионное распыление.

DOI: 10.31857/S1028096024100104, **EDN:** SGYZCX

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI века в физике конденсированного состояния вещества произошли существенные изменения: интерес исследователей сместился к объектам, для которых роль структуры оказалась более важной, чем природа их физико-химической связи. С большой степенью общности как для живой, так и для неживой природы были выявлены пять типов таких структурных характеристик: “нано”, “фрактальность”, “малая размерность”, “хиральность”, “иерархичность”. В науках, связанных с радиационным воздействием, универсальная значимость указанных характеристик проявилась наиболее ярко, чему способствовали характерные для радиации условия сильной неравновесности и нелинейности [1]. Обнаруженная возможность трактовки радиационных процессов (включая ионное распыление) в рамках синергетики [2] на современ-

ном этапе позволила объединить более ранние и современные результаты в рамках концепции “сложность” (complexity) [3]. Эта концепция, введенная в 1977 г. и сконструированная на базе аксиом нескольких наук (физики, химии, биологии, кибернетики) [4], оказалась очень эффективной именно для сложных систем, в том числе и радиационной физики конденсированных сред. Применительно к радиационной физике ее использование дало возможность сформулировать три парадигмы методологии радиационных эффектов (рис. 1).

В настоящей работе проявления конкретного эффекта локальной деструкции поверхности и приповерхностных областей неметаллических твердых тел при воздействии медленных многозарядных ионов по механизму оже-деструкции (“кулоновский взрыв” [5]) рассмотрены с акцентом на комбинацию локальных (структурных)

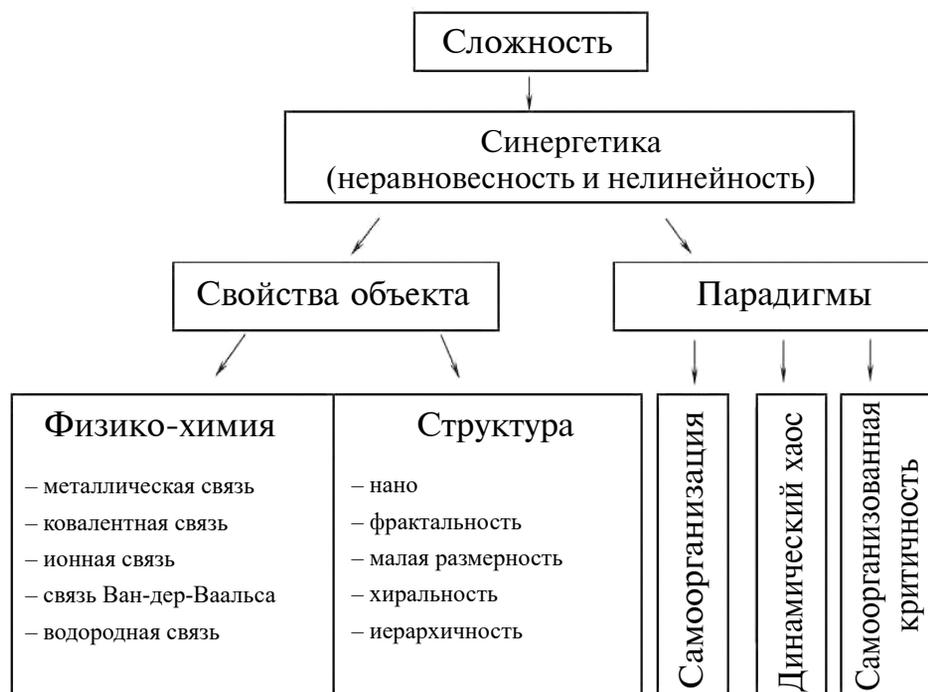


Рис. 1. Схема расширенной концепции “Сложность” применительно к радиационным эффектам в сложных средах.

и нелокальных (физико-химических) особенностей облучаемой среды, что наиболее ярко проявляется в пористых объектах.

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ОЖЕ-ДЕСТРУКЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Проблемы деструкции молекулярных и твердотельных систем при ионизации глубоких оболочек радиацией различного типа имеют весьма богатую историю. С момента открытия эффекта Оже [6, 7] все дальнейшие исследования явления с большой степенью общности можно разделить на два класса: чисто электронные явления и электронные явления, приводящие к деструкции атомной структуры [8]. Именно к последнему классу явлений и относится оже-деструкция молекулярных и твердотельных систем, изучению которых посвящены многие работы, в том числе основополагающие [9, 10]. Особо важную роль сыграли многочисленные исследования оже-деструкции, приводящей к дефектам в кристаллах [11–16]. Параллельно с изучением этих объемных явлений очень серьезные результаты были получены и в радиационной физике поверхности (распыление многозарядными ионами) [8, 17]. Наиболее острая и многолетняя дискуссия была по поводу конкуренции двух процессов: разлета ионов с образованием дефекта или нейтрализа-

ции заряженной области электронным окружением [12, 13]. Это сформулировало парадокс Декстера–Варли, суть которого состоит в разрушении локальной области кристалла с нескомпенсированным зарядом $Z \gg 1$, несмотря на то, что характерные времена релаксации этого заряда путем разлета ионов (деструкции) τ_+ много больше среднего времени “заливания” электронной жидкостью τ_e , т.е. $\tau_+ \gg \tau_e$. Решение этого парадокса, представленное позднее в [14], связано исключительно с квантовой природой электронов, для которых характерны процессы и с $\tau < \tau_e$, и с $\tau > \tau_e$. Деструкция происходит, когда $\tau > \tau_+$, а вероятность этого процесса определяется величиной $\chi = \exp\left(-\frac{\tau_+}{\tau_e}\right)$ [14]. Следует отметить, что разре-

шение парадокса Декстера–Варли смогло объяснить разницу в вероятности оже-деструкции различных материалов [18]. Термин “оже-деструкция” здесь объединяет локальное разрушение объектов, обусловленное совокупностью последовательных оже-каскадов, инициированных ионизацией K -оболочек атомов объекта. Принципиально важно, что решение парадокса Декстера–Варли оказалось основополагающим для решения проблемы дезактивации коронавируса (оже-деструкция молекулы РНК), став базой для лечения ковид-пневмоний рентгеновским подпороговым низкодозовым облучением [19]. Последнее исследование

такого типа, в котором обнаружена возможность дезактивации паразитных мутаций оже-каскадом единичных оже-переходов на основе так называемой радиационной тряски, существенно расширило понимание деталей оже-процессов в плане их применения в медицине [20, 21].

Классическая схема реализации кулоновского взрыва, инициированного оже-каскадом при ионном облучении [8], обогащенная идеей электронно-ионной конкуренции [14], состоит в следующем. Многозарядный ион, оказавшись на малом расстоянии от поверхности, в результате квантового процесса перехватывает электроны из i -й оболочки атома облучаемого вещества, образуя i -ю дырку (сечение σ_i). Она распадается и путем оже-каскада, размножаясь, “всплывает” в валентную оболочку, образованную облучаемым атомом и его окружением (вероятность этого процесса $\alpha_A(Z)$, где Z — заряд). Отметим, что понятия “заливание” и “всплывание” электронов нередко употребляют вместо термина “многоэлектронная рекомбинация” для подчеркивания именно “многоэлектронности” процесса (происходит из концепции ферми-жидкости Ландау). Это крайне нестабильное состояние в твердом теле, образовавшееся за краткое время ($\tau_A \approx 10^{-15}$ с), в дальнейшем распадается за время порядка $\tau_+ \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ с путем разлета положительных осколков молекулярной системы. Однако этому разлету противодействует другой канал дезактивации неустойчивого возбужденного состояния, а именно электронное “заливание”. В такой конкуренции оже-деструкция локальной области реализуется с конечной вероятностью $\chi = \exp\left(-\frac{\tau_+}{\tau_e}\right)$ [14], где τ_e — среднее время заливания (многоэлектронной рекомбинации), и именно эта величина регулирует вероятность (сечение) всего процесса кулоновского взрыва.

Таким образом, сечение деструкции окончательно определяется в виде, который учитывает и процесс электронной встряски, приводящей к спектру оже-зарядов [3, 16, 19]:

$$\sigma_d = \int_{(Z)} \left\{ \sum_i \sigma_i \tilde{\alpha}_i(Z) \exp(-\tau_+/\tau_e(Z)) \right\} dZ \approx \sigma_k \alpha_A \exp(-\tau_+/\tau_e). \quad (1)$$

Важно, что формула (1) сочетает локальность процесса через σ_i и $\alpha(Z)$ и нелокальность объекта через τ_e . Именно τ_e , отражая свойства материала, фактически регулирует величину эффекта оже-деструкции.

РОЛЬ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОСТИ В ПРОТЕКАНИИ КУЛОНОВСКОГО ВЗРЫВА В КРИСТАЛЛЕ

На рис. 1 в колонке структурных характеристик особую роль играет пара “фракталы—малая размерность”. Действительно, простейшие (и весьма показательные) варианты — топологические размерности D_T локальной области, в которой имеет место оже-деструкция. Подчеркнем, что топологическая размерность D_T — целочисленная величина в отличие от нецелого числа фрактальной размерности D_f . Из формулы (1) следует, что особенно чувствителен вклад (экспоненциальный) величины τ_e . В связи с этим рассмотрим роль D_T в τ_e (рис. 2).

Видно, что оже-каскад — трехмерное событие, т.е.

$$\frac{1}{\tau_e} \approx 2D_3 \left(\frac{I}{\hbar} \right), \quad (2)$$

где I — обменный интеграл между позициями X_i ($i = 1, 2, 3 \dots$). Таким образом, сечение оже-дефектообразования зависит от размерности как

$$\sigma_d^3 = a_3 \exp(-b_3 D_3), \quad (3)$$

где a, b — константы. Для плоского случая (поверхность, $D_T = D_2$) имеем (рис. 2б):

$$\sigma_d^2 = a_2 \exp(-b_2 D_2). \quad (4)$$

В упрощенном одномерном случае (рис. 2в) имеем:

$$\sigma_d^1 = a_1 \exp(-b_1 D_1), \quad (5)$$

Обобщая, получим (рис. 3):

$$\ln \sigma_d^{D_T} = A_T - B_T D_T, \quad (6)$$

Здесь константы A_T и B_T — безразмерные величины, означающие, во-первых, линейность по D_T , а во-вторых, то, что речь идет о топологических объектах в отличие от возможных случаев с D_f .

РОЛЬ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ (ФРАКТАЛЬНОСТИ) СТРУКТУРЫ ОБЪЕКТА В ОЖЕ-ДЕСТРУКЦИИ

Значительный интерес представляет вопрос о модификации оже-деструкции при переходе к фрактальным средам. В рамках грубой “плотностной оценки”, поскольку число атомов обла-

сти с характерным размером R выражается в виде $N \sim R^{D_T}$ и $N \sim R^{D_f}$ для нефрактальной и фрактальной сред, а зависимость объемов $V_T \sim R^{D_T}$ и $V_f \sim R^{D_f}$, соответственно, отношение плотностей для размерностей D_T и D_f будет:

$$\rho_{rel} \sim R^{-(D_T - D_f)}. \quad (7)$$

Таким образом, $\rho_{rel} \neq 1$.

В соответствии с этим имеем:

$$\ln \left[\frac{\sigma_d^T}{\sigma_d^f} \right] \sim \text{const} (D_f - D_T). \quad (8)$$

Из формулы (1) видно, что фрактальность среды важна именно для множителя $\exp(-\tau_+/\tau_e)$, т.е. для τ_e . Для изучения этого аспекта может быть построена модель квазиодномерной цепи (потенциальных ящиков), на которую наложен кулоновский потенциал оже-заряда Z . Схемы этих двух случаев представлены на рис. 4.

Упорядоченная цепочка

Видно, что потенциал $-Ze^2/r$ снимает все барьеры в области:

$$R_{\text{безбар}} = \delta \sqrt{Ze^2/\delta \epsilon}, \quad (9)$$

где δ — половина ширины барьера, ϵ — диэлектрическая проницаемость. В этом случае заливание дырки идет по типу металла, т.е. $\tau_e \approx 1/\omega_{pl}$, где ω_{pl} — плазменная частота, имеем $\exp(-\tau_+/\tau_e) \rightarrow \exp(-\tau_+ \omega_{pl})$.

Неупорядоченная цепочка

Выберем тип неупорядоченности по модели Андерсона [22] (рис. 4б). Очевидно, что $R_{\text{безбар}}$ будет в области, в которой снимается максимум барьера, что соответствует максимальной глубине электронных состояний в ямах Андерсона [22]:

$$Ze^2 e^2 (\delta/R_{\text{безбар}}^2) = \epsilon_{\text{max}}, \quad (10)$$

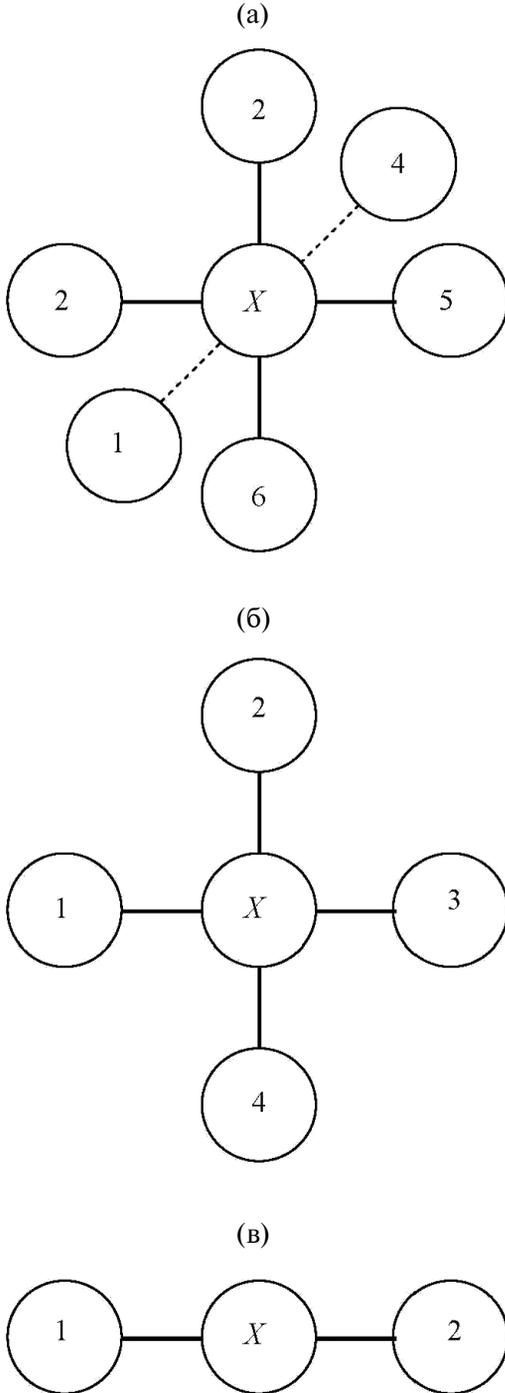


Рис. 2. Атомные структуры с различной топологической размерностью: а — трехмерная; б — двумерная; в — одномерная цепочка.

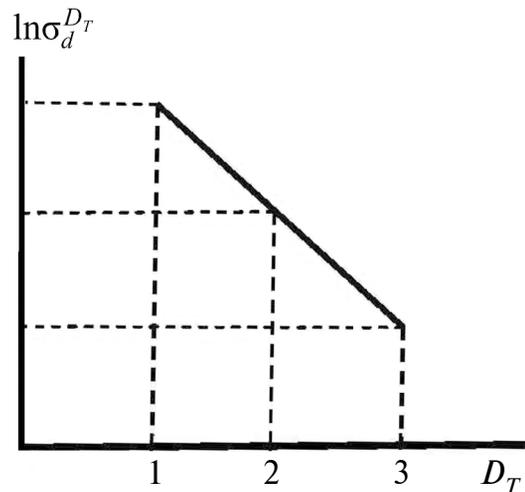


Рис. 3. Характерная зависимость сечения деструкции от топологической размерности.

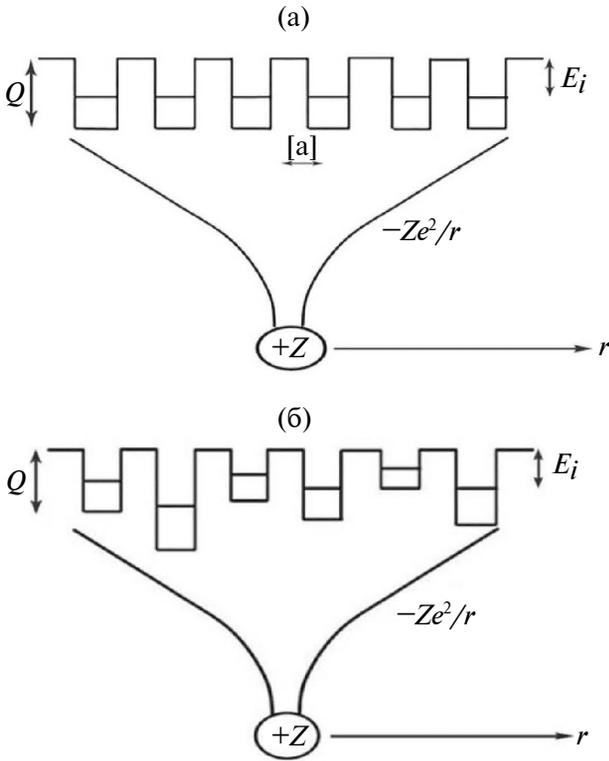


Рис. 4. Схема наложения кулоновского поля оже-заряда на потенциальный рельеф электронов в случае: а — строго периодического рельефа электронного потенциала; б — аperiodической цепи Андерсона.

Тогда образующаяся область металлизации будет существенно иной, что дает $Ze^2e^2(\delta/R_{\text{безбар}}^2) = \epsilon_{\text{max}}$. Говоря о физике явления, можно сказать, что если бы ямы были одинаковы, то движение электрона ускорялось бы в области металлизации без потерь когерентности, тогда как в случае неодинаковых ям (например, фрактального типа, что имеет место при взаимодействии ионов с пористыми структурами) теряется когерентность состояния электрона в области металлизации и его движение замедляется, что немедленно увеличивает χ .

ОЖЕ-ДЕСТРУКЦИЯ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ФРАКТАЛЬНЫХ ПОР

Среди фрактальных объектов особое значение с практической точки зрения имеют неправильные поры [23]. Эти “неправильности” [24] удобно характеризовать фрактальной размерностью (D_f). Пример такой фрактальной поры со случайным чередованием кривизны внутренней поверхности показан на рис. 5. Случайность кривизны приводит к случайности интегралов переноса I электронных

волновых функций соседних атомов $I = I(\text{var})$ (рис. 6), а значит, и времени оседлой жизни дырок, что пропорционально времени заливания оже-зарядов Z , т.е. $\tau_e \sim \hbar/I(\text{var})$. Это приводит к выраже-

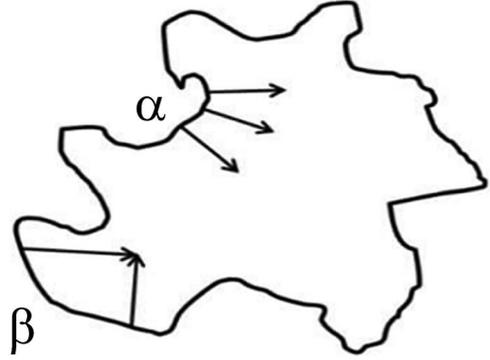


Рис. 5. Фрактальная пора, содержащая как области вогнутой поверхности α , где взаимодействие соседних атомов подавлено, так и выпуклую область β , в которой взаимодействие соседних атомов усилено.

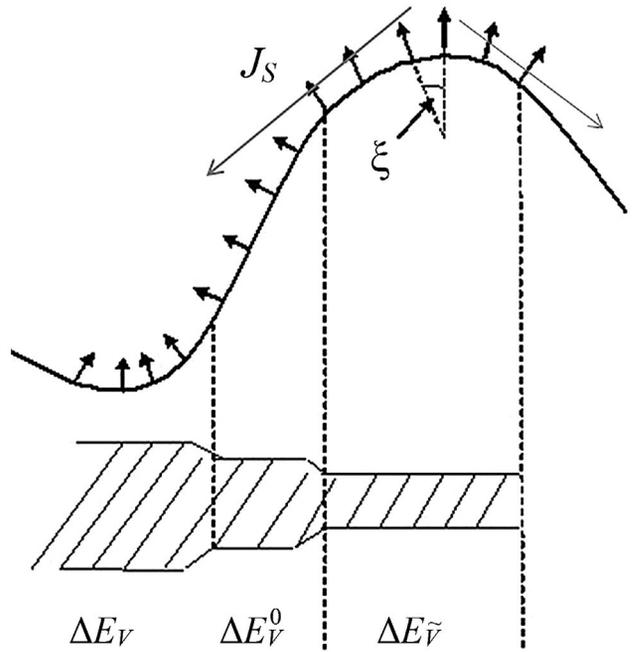


Рис. 6. Области фрактальной поверхности с различной кривизной локальных областей и, соответственно, с различным перекрытием волновых функций соседних атомов: ΔE_V^0 — соответствует ширине разрешенной валентной зоны для плоских участков поверхности; ΔE_V — для вогнутых участков поверхности с увеличенной шириной валентной зоны; $\Delta E_{\tilde{V}}$ — для выпуклых участков с уменьшенным перекрытием волновых функций соседних атомов и с сужением валентной зоны. Этому соответствуют как меньшая, так и большая радиационная повреждаемость соответственно.

нию $\sigma_d(\text{var}) \sim \exp(-\tau_+/\tau_e(\text{var}))$. Здесь $I(\text{var})$ означает, что интеграл переноса I — изменяющаяся величина, поэтому $\tau_e(\text{var})$ — также изменяющаяся величина (рис. 6). Качественно можно сделать вывод, что повреждаемость поверхности поры путем “кулоновском взрыва” (через механизм оже-деструкции) такова: в большей степени повреждаются выпуклые локальные области на внутренней поверхности поры, что приводит к сфероидизации пор по мере увеличения дозы ионизирующего облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная модель “кулоновского взрыва” по механизму оже-деструкции хорошо иллюстрирует модификацию радиационного процесса дефектообразования для широкого класса сред, являющихся актуальными объектами на сегодняшний день (рис. 1). Существенно, что непосредственное применение подобного типа моделирования особенно реально проявляется в пористых средах при ионном облучении. Помимо очевидной прикладной значимости исследование процессов взаимодействия ионов с пористыми материалами как с уникальным типом облучаемых объектов с фундаментальной точки зрения вносит существенный вклад в развитие новой концепции “сложность” [4]. Она существенно шире концепции синергетики, в частности, к ней добавляется еще одна парадигма (рис. 1) — “самоорганизованная критичность”. Кроме того, вместо моделей Пригожина [25], использующих коэффициенты диффузии компонентов, есть такой многообещающий подход, как дифференциальные уравнения с дробными производными [26, 27]. Развитие новой концепции “сложность”, касающейся и общей физики конденсированного состояния вещества, а также ее распространение в области взаимодействия ионов с различными объектами и радиационной физики в целом представляется весьма значимым и актуальным.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oksengendler B.L., Maksimov S.E., Turaeva N.N., Djurabekova F.G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 326. P.45. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.040>
2. *Максимов С.Е., Оксенгендлер Б.Л., Тураев Н.Ю.* // Поверхность. Рентген., синротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 42. <https://doi.org/10.7868/S0207352813040161>
3. *Оксенгендлер Б.Л., Зацепин А.Ф., Аширметов А.Х., Тураева Н.Н., Сулейманов С.Х., Никифорова Н.Н., Ашууров Х.Б.* // Поверхность. Рентген., синротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 6. С. 53. <https://doi.org/10.31857/S1028096022060139>
4. *Бак П.* Как работает природа. М.: УРСС, 2013. 276 с.
5. *Parilis E.S., Kishinevsky L.M., Turaev N.Y., Baklitzky B.E., Umarov F.F., Verleger V.Kh., Nizhnaya S.L., Bitensky I.S.* Atomic Collisions on Solid Surfaces. Amsterdam: North-Holland, 1993. 664 p.
6. *Auger P.* // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. 1923. V. 177. P. 169.
7. *Meitner L.* // Z. Physik. 1922. B. 9. № 1. S. 131. <https://doi.org/10.1007/BF01326962>
8. *Парилус Э.С.* Эффект Оже. Ташкент: Фан, 1969. 205 с.
9. *Szilard L., Chalmers C.A.* // Nature. 1934. V. 134. P. 462. <https://doi.org/10.1038/134462b0>
10. *Cooper J.W.* // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 681. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.681>
11. *Platzman R.L.* // Radiat. Res. 1955. V. 2. P. 1. <https://doi.org/10.2307/3570224>
12. *Varley J.A.* // Nature. 1954. V. 174. P. 886. <https://www.nature.com/articles/174886a0>
13. *Dexter D.L.* // Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 934. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.118.934>
14. *Yunusov M.S., Zaikovskaya M.A., Oksengendler B.L., Tokhirov K.R.* // Phys. Stat. Sol. A. 1976. V. 35. P. 145. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210350260>
15. *Turaeva N.N., Oksengendler B.L., Ruban I.N., Rashidova S.* // Dokl. Chem. 2002. V. 387. P. 302. <https://doi.org/10.1023/A:1021174422477>
16. *Suleymanov S.X., Oksengendler B.L., Kulagina N.A.* // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. № 6. P. 1066. <https://doi.org/10.1134/S1063774521060419>
17. *Fleischner R., Price P., Walker R.* Nuclear Tracks in Solids. Berkeley: University of California Press, 1975. 605 p.
18. *Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н.* Радиационная физика конденсированных сред. Т. 1. Ташкент: Фан, 2006. 136 с.
19. *Oksengendler B.L., Ashirmetov A.Kh., Turaeva N.N. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2022. V. 512. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.12.009>
20. *Yokoya A., Ito T.* // Int. J. Radiat. Biol. 2017. V. 93. № 8. P. 743. <https://doi.org/10.1080/09553002.2017>

21. *Gharibkandi N.A., Gieraltowska J., Wawrowicz K., Bilewicz A.* // *Materials*. 2022. V. 15. № 3. P. 1143. <https://doi.org/10.3390/ma15031143>
22. *Anderson P.W.* // *Phys. Rev.* 1958. V. 109. P. 1492. [http://refhub.elsevier.com/S0168-583X\(21\)00419-5/h0255](http://refhub.elsevier.com/S0168-583X(21)00419-5/h0255)
23. *Тихомиров В.П., Горленко О.А., Измеров М.А.* // *Изв. Самарского науч. центра РАН*. 2011. Т. 13. № 4(3). С. 879.
24. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
25. *Nicolis G., Prigogine I.* *Exploring Complexity, An Introduction*, New York: W. H. Freeman & Company, 1989. 328 p.
26. *Чукбар К.В.* // *ЖЭТФ*. 1995. Т. 108. Вып. 5 (11). С. 1875.
27. *Олемской А.И., Флат А.Я.* // *УФН*. 1993. Т. 13. Вып. 12. С. 1.

Radiation-Stimulated Processes under Interaction of Ions with Porous Structures

**N. N. Nikiforova^{1,2,*}, B. L. Oksengendler^{2,3}, Kh. B. Ashurov¹, B. R. Kutlimurotov¹,
S. E. Maksimov¹, O. A. Galkina³**

¹*Arifov Institute of Ion Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*Institute of Materials Science, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Scientific and Production Association "Physics-Sun", Tashkent, 100084 Uzbekistan*

³*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, 100128 Uzbekistan*

*e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

For objects with topological and fractal dimensions (using the example of a "Coulomb explosion"), the physics of modification of electron-stimulated processes in porous media under irradiation with multiply charged ions is considered. A quasi-one-dimensional model has been constructed, which is a convenient methodological approach that describes characteristic phenomena in various media. The results obtained are assessed within the framework of the "complexity" concept.

Keywords: radiation effects, porous structures, "Coulomb explosion", Auger process, synergetics, "complexity", ion sputtering.

УДК 537.534

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА ПРИ СКОЛЬЗЯЩЕМ РАССЕЯНИИ НА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

© 2024 г. И. К. Гайнуллин*

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

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

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 22.03.2024 г.

Рассмотрен электронный обмен при скользящем рассеянии ионов водорода на тонких металлических пленках. Основной исследуемой величиной является фракция выхода, т.е. вероятность формирования определенного зарядового состояния рассеянной частицы (в рассматриваемом случае H^-) как функция компоненты скорости, параллельной поверхности образца. На основе анализа распределения электрона в пространстве волновых векторов с использованием общепринятой модели смещения сфер Ферми было показано, что зависимость вероятности формирования отрицательного иона водорода от параллельной компоненты скорости должна быть монотонно убывающей.

Ключевые слова: взаимодействие ионов с поверхностью, скользящее рассеяние, электронный обмен, компьютерное моделирование, трехмерные расчеты.

DOI: 10.31857/S1028096024100116, **EDN:** SGYOKN

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронного обмена при взаимодействии атомов с поверхностью твердого тела представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес при решении определенного спектра задач физики и химии. Для фундаментальной науки электронный обмен интересен при изучении таких процессов, как распыление, рассеяние, адсорбция и диссоциация молекул [1–10]. С практической точки зрения важно правильно учитывать влияние электронного обмена при напылении тонких пленок, реактивном ионном травлении, катализе, в некоторых экспериментах по модификации и анализу поверхности [11–15]. Ввиду того, что в большинстве экспериментальных методик регистрируют пространственные и энергетические спектры заряженных частиц, зарядовый обмен является одним из важнейших факторов для количественной диагностики элементного

состава и структуры твердых тел с помощью ионных пучков в условиях сверхвысокого вакуума [16]. Так, например, электронный обмен является важным фактором при диагностике состава поверхности методом рассеяния медленных ионов [17]. Поскольку этот метод обладает наилучшей поверхностной чувствительностью, с его помощью возможно наиболее эффективное изучение верхнего слоя поверхности. В условиях проведения экспериментов важнейшими характеристиками, определяющими спектры ионов, являются вероятность нейтрализации и сечение рассеяния или распыления, ведь в большинстве экспериментальных установок регистрируют положительно заряженные ионы. При неправильном расчете этих характеристик анализ спектров рассеянных ионов будет давать неточный состав поверхности.

Так называемый эффект параллельной скорости и аспекты электронного обмена ионных

пучков с поверхностью металлов при скользящем рассеянии достаточно подробно рассмотрены в обзоре [18]. Основной исследуемой величиной является фракция выхода, т.е. вероятность формирования определенного зарядового состояния рассеянной частицы (например, H^- , O^- , F^- , Li^0 , Na^0 , K^0) как функция компоненты скорости, параллельной поверхности образца [19, 20]. В некоторых случаях эта функция имеет максимум в нуле и монотонно убывает с увеличением параллельной скорости (например, формирование Na^0 при рассеянии Na^+ на поверхности $Al(111)$). В других случаях график функции имеет колоколообразный вид с максимумом в районе $\sim 0.2-0.7$ ат. ед. скорости и приближается к нулю при скоростях меньше ~ 0.1 и свыше 1.0 ат. ед. (например, формирование H^- при рассеянии на поверхности $Al(111)$). Общий вид зависимости хорошо объясняется с помощью модели относительного смещения сфер Ферми металла и активного электрона, происходящего вследствие преобразования системы координат [21].

Электронный обмен и формирование ионов H^- при скользящем рассеянии на тонких пленках Al теоретически рассмотрены в [2–26]. Существующие расчетно-теоретические модели достаточно хорошо описывают электронный обмен с металлическими поверхностями [27–42]. Для расчета вероятности формирования ионов H^- применяли теорию возмущения и аппроксимацию волновой функции электрона с помощью специальных функций. В настоящей работе рассмотрен электронный обмен при скользящем рассеянии на тонких пленках в аспекте распределения электрона в k -пространстве. Для удобства использована атомная система единиц, в которой $m_e = e = \hbar = 1$.

ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Кинетическое уравнение для расчета вероятности отрицательной ионизации

Рассмотрим одноэлектронный процесс отрицательной ионизации водородоподобного нейтрального атома с помощью резонансного электронного обмена. Так как при скользящем рассеянии типичные значения кинетической энергии в направлении нормали составляют $10-100$ эВ, применяется адиабатическое приближение. В этом случае резонансный электронный обмен рассчитывают с помощью кинетического уравнения. Чтобы найти заселенность атомного состояния, интегрируем кинетическое уравнение вдоль траектории движения иона [18]:

$$\frac{dP^-}{dt} = -\Gamma_{\text{loss}}(z)P^- + \Gamma_{\text{capture}}(z)(1 - P^-), \quad (1)$$

где z — расстояние до поверхности, $\Gamma_{\text{loss}}(z) = g_{\text{loss}}\Gamma(z)F_{\text{loss}}(z)$, $\Gamma_{\text{capture}}(z) = g_{\text{capture}}\Gamma(z)F_{\text{capture}}(z)$, $\Gamma(z)$ — ширина уровня иона, $F_{\text{loss}}(z)$ и $F_{\text{capture}}(z)$ — коэффициенты потери и захвата электрона соответственно. Статистические факторы обычно принимают за $g_{\text{loss}} = 1$ и $g_{\text{capture}} = 0.5$ для учета спина электрона [18].

Процедура расчета $\Gamma(z)$ как функции расстояния ион–поверхность подробно описана в [43, 44]. Вкратце проведем серию вспомогательных расчетов распада отрицательного иона вблизи металлической поверхности при фиксированном расстоянии ион–поверхность. Отрицательный ион считаем водородоподобным атомом, состоящим из одного активного электрона и нейтрального атомного ядра. Используем трехмерную реализацию метода распространения волновых пакетов [45–48]. Таким образом, численно решаем нестационарное уравнение Шредингера с заданными начальными условиями [49–56]:

$$i \frac{d\psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \left(-\frac{\Delta}{2} + U(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

где $U(\mathbf{r}, t) = V_{e-\text{ion}}(\mathbf{r}, t) + V_{e-\text{surf}}(\mathbf{r})$ — зависящий от времени потенциал, действующий на активный электрон. Здесь $V_{e-\text{ion}}(\mathbf{r}, t)$ — потенциал частицы, $V_{e-\text{surf}}(\mathbf{r})$ — потенциал металлической поверхности. Следует отметить, что потенциал $U(\mathbf{r}, t)$ учитывает движение частицы, так как $V_{e-\text{ion}}(\mathbf{r}, t)$ зависит от расположения ионов. Для отрицательного иона [57] и некоторых металлических поверхностей [58] разработаны потенциалы, имеющие аналитический вид.

Численное решение нестационарного уравнения Шредингера дает эволюцию волнового пакета системы $\psi(\mathbf{r}, t)$ во времени. Проекция текущей волновой функции на основное состояние $\psi_0(\mathbf{r})$ отвечает амплитуде выживания электрона в исходном состоянии:

$$A(t) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (3)$$

Это сложная функция, квадрат модуля которой соответствует вероятности сохранения электрона на частице, т.е. вероятности того, что частица является отрицательным ионом:

$$P^-(t) = |A(t)|^2. \quad (4)$$

Ширину уровня иона $\Gamma(z)$, которая характеризует эффективность резонансного электронного обмена, рассчитывают из следующего приближения:

$$P^-(t) = \exp(-\Gamma t). \quad (5)$$

Следует отметить, что в большинстве случаев происходит так называемый “экспоненциальный распад” [26]. Следовательно, $\Gamma(z)$ можно легко вычислить из линейного приближения $\ln P(t)$. Наконец, чтобы найти отрицательную вероятность ионизации P^- , проинтегрируем кинетическое уравнение (1) вдоль исходящей ионной траектории на расстоянии $3 < z < 20$ ат. ед.

Расчет коэффициентов потери и подхвата электрона

Традиционный подход к расчету коэффициентов потери и подхвата электрона $F_{\text{loss}}(z)$ и $F_{\text{capture}}(z)$ основан на анализе проекции плотности электронных состояний. Весовой коэффициент подхвата электрона пропорционален части электронной плотности $f_e(E, z)$, расположенной ниже уровня Ферми:

$$F_{\text{loss}}(z) = \int_{E < E_f} f_e(E, z) dE.$$

И, наоборот, весовой коэффициент потери электрона пропорционален части электронной плотности выше уровня Ферми: $F_{\text{capture}}(z) = \int_{E \geq E_f} f_e(E, z) dE$. Обычно используют

лоренцево уширение атомного уровня:

$$f_e(E, z) = (0.5\Gamma(z)) / \left((0.5\Gamma(z))^2 + (E - E_a(z))^2 \right),$$

где $E_a(z)$ — уровень сродства. Для удобства обозначим этот подход как традиционный.

Следует отметить, что традиционный подход не учитывает параллельную скорость иона. Для этого нужно учитывать распределение электронов в пространстве волновых векторов (k -пространство), как было предложено в [21]. Чтобы рассчитать коэффициенты потери и подхвата электрона $F_{\text{loss}}(z)$ и $F_{\text{capture}}(z)$, проанализируем распределение активного электрона в k -пространстве. Распределение активного электрона внутри металла в k -пространстве получается с помощью фурье-преобразования волновой функции электрона.

Важно отметить, что распределение электронов в k -пространстве становится квазистационарным после времени ~ 100 ат. ед. от начала взаимо-

действия. Пример распределения активного электрона в k -пространство представлен на рис. 1. Можно заметить, что плотность распределения электрона $f(\mathbf{k})$ локализована вокруг сферы определенного радиуса k_a , который зависит от расстояния ион–поверхность (рис. 1, затененная область). Выражение $k_a^2/2$ дает энергию электрона E_a относительно дна зоны проводимости. Значение E_a уменьшается с уменьшением расстояния ион–поверхность вследствие взаимодействия с индуцированным зарядом, который описывается зарядом изображения [18]. Потеря электрона возможна, когда его плотность $f(\mathbf{k})$ находится за пределами сферы Ферми металла — это означает, что энергетический уровень активного электрона находится выше уровня Ферми. Следовательно, возможна только резонансная потеря электрона, потому что внутри металла нет занятых электронных состояний выше уровня Ферми. И, наоборот, если распределение активного электрона $f(\mathbf{k})$ находится внутри сферы Ферми, то возможен подхват электрона.

Таким образом, коэффициенты потери и подхвата электрона (F_{loss} и F_{capture}) пропорциональны части электронной плотности, расположенной снаружи и внутри сферы Ферми соответственно. Следует отметить, что в случае нулевой параллельной скорости представленная модель и традиционный подход дают одинаковые коэффициенты потери и подхвата электрона.

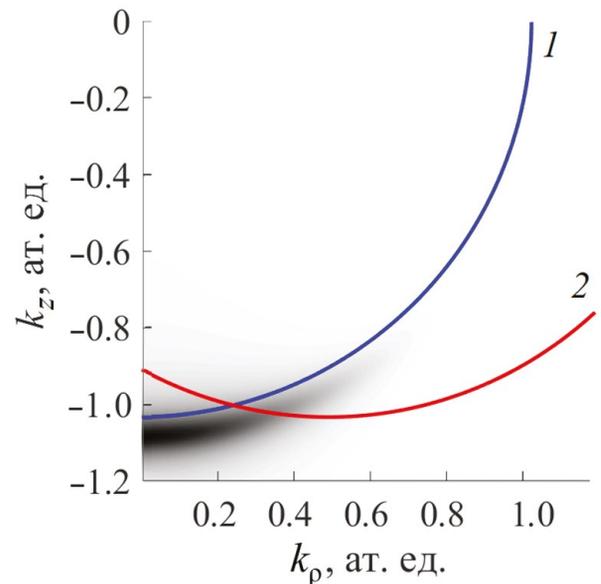


Рис. 1. Иллюстрация расчета коэффициентов потери и захвата электрона, сфера Ферми: для W(110) в статическом случае (1); для $v_{\text{par}} = 0.5$ ат. ед. (2). Затененная область показывает плотность распределения активного электрона в k -пространстве $f(k)$.

Иллюстрация модели смещения сфер Ферми

Иллюстрация модели смещения сфер Ферми приведена на рис. 2. Считают, что вероятность подхвата электрона пропорциональна плотности распределения активного электрона внутри сферы Ферми металла, а вероятность потери электрона — вне сферы. Таким образом, если сфера распределения активного электрона меньше сферы Ферми металла, то имеем монотонно убывающую зависимость формирования определенного зарядового состояния от параллельной скорости. И, наоборот, если сфера распределения активного электрона больше сферы Ферми металла, то зависимость вероятности формирования определенного зарядового состояния от параллельной скорости будет иметь колоколообразную форму.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показано распределение электрона в k -пространстве при взаимодействии иона H^- с пленками Al различной толщины. Видно, что в случае пленки толщиной 150 ат. ед. (~30 монослоев) распределение электрона практически совпадает с распределением в массивном образце, т.е. электрон распределен по сфере и локализован вблизи нормали. Как было показано выше, подобное распределение приводит к колоколообразной зависимости вероятности формирования иона H^- от величины параллельной скорости. При уменьшении толщины пленки до 50 ат. ед. (~11 монослоев) появляются максимумы электронной плотности по оси k_z , а форма распределения крайних максимумов “размывается” (т.е. электрон распределяется не строго по сфере, но и в ее окрестностях). Этот эффект четко виден в случае пленки толщиной 15 ат. ед. (~3 монослоя): имеются шесть максимумов электронной плотности, форма которых в трехмерном пространстве соответствует не полой сфере, а набору заполненных шарообразных тел.

В силу свойства преобразования Фурье количество максимумов распределения электрона в k -пространстве соответствует количеству максимумов волновой функции в реальном пространстве (рис. 4, шесть максимумов по оси z для пленки толщиной 15 ат. ед.). В отличие от случая макроскопического образца в тонкой пленке максимумы распределения электрона в k -пространстве соответствуют различной энергии. Положение электрона в k -пространстве (модуль вектора \mathbf{k}) определяется как корень из разности энергетических положений иона и дна зоны проводимости. В случае макроскопического образца псевдопотенциал (практически) постоянен

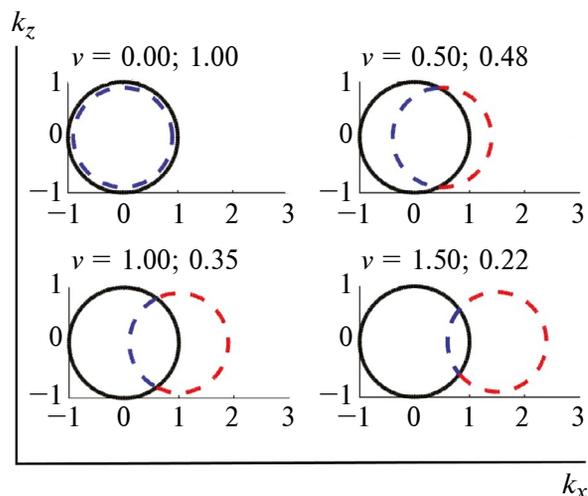


Рис. 2. Иллюстрация модели смещения сфер Ферми при скользящем рассеянии: радиус сферы Ферми металла равен 1.0 ат. ед. (сплошная линия), радиус сферы распределения активного электрона равен 0.9 ат. ед. (штриховая линия). Указаны параллельная компонента скорости и доля плотности распределения активного электрона, находящаяся внутри сферы Ферми металла.

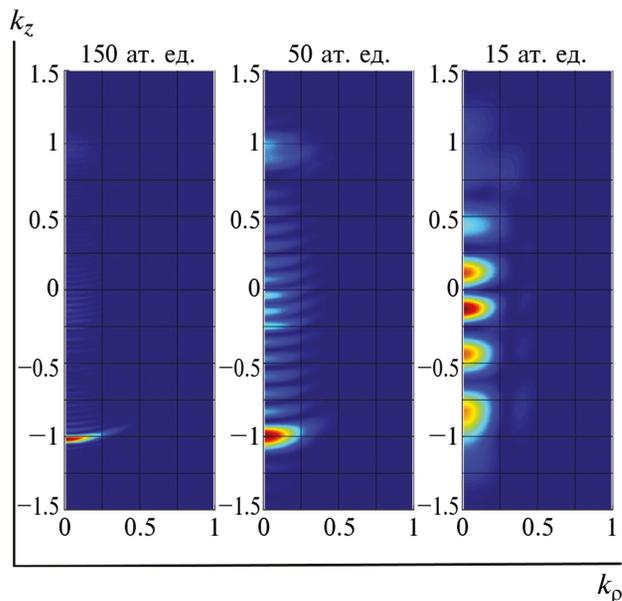


Рис. 3. Влияние толщины пленки Al на распределение активного электрона в двумерном k -пространстве. Ион H^- находится на расстоянии 8 ат. ед. от поверхности пленки.

внутри металла, поэтому электрон локализуется на поверхности сферы Ферми. В случае тонкой пленки псевдопотенциал зависит от расстояния до поверхности, поэтому различные максимумы в распределении электрона соответствуют различным значениям кинетической энергии.

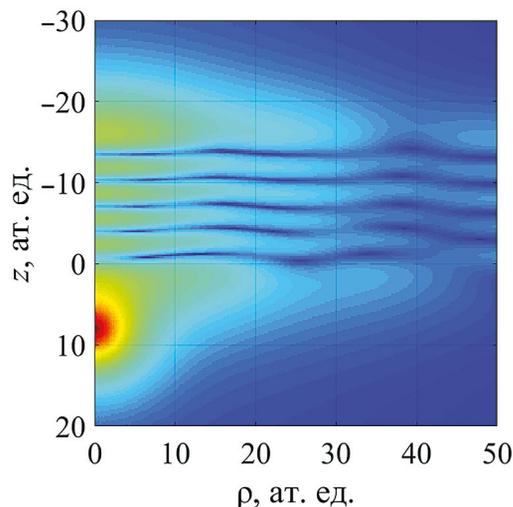


Рис. 4. Плотность распределения волновой функции активного электрона иона H^- , находящегося на расстоянии 8 ат. ед. от поверхности пленки Al толщиной 15 ат. ед.

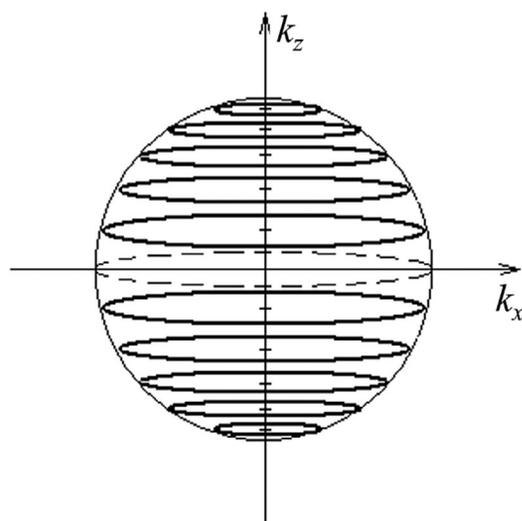


Рис. 5. Набор дисков Ферми для тонкой пленки.

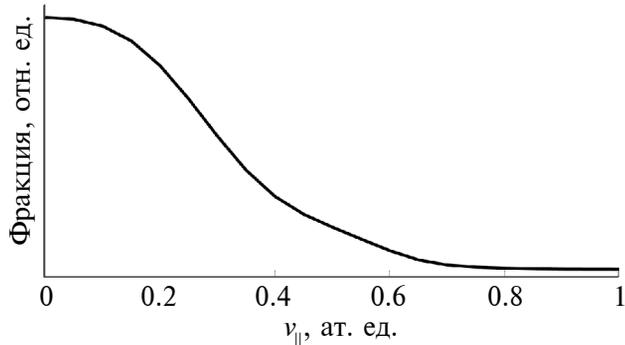


Рис. 6. Модельный расчет зависимости фракции выхода ионов H^- от параллельной скорости при рассеянии на пленке Al толщиной 15 ат. ед.

Можно провести параллель с задачей о движении частицы в потенциальной яме: кинетическая энергия частицы максимальна в центре и обращается в ноль на границах ямы.

В силу квантования движения электрона в тонкой пленке вдоль нормали к поверхности электроны будут распределены не внутри сферы Ферми, а по нескольким дискам Ферми (рис. 5). Каждый диск соответствует определенному дискретному уровню энергии. Поэтому при расчете весовых коэффициентов подхвата и потери электрона следует рассматривать пересечение дисков Ферми с “кольцеобразными” максимумами распределения активного электрона (рис. 2, толщина пленки 15 ат. ед.). Из геометрических соображений их функция пересечения будет максимальной при нулевой параллельной скорости.

На рис. 6 представлены результаты модельного расчета фракции выхода ионов H^- при рассеянии на пленке Al толщиной 15 ат. ед. от величины параллельной скорости. В расчете учитывали пересечение одного диска Ферми с одним “шарообразным” распределением активного электрона. Точный расчет с учетом нескольких дисков Ферми и полного распределения активного электрона не актуален по причине отсутствия экспериментальных данных. Как видно из рис. 6, фракция выхода ионов H^- — монотонно убывающая функция параллельной скорости. Этот результат качественно отличается от теоретических данных, приведенных в [22, 23], где рассматриваемая зависимость имеет колоколообразную форму. Существенным аргументом в пользу представленных результатов является то, что техника анализа распределения электрона в k -пространстве успешно зарекомендовала себя при моделировании экспериментов по электронному обмену с металлами. Однако окончательный вывод о правомерности того или иного подхода корректно делать после появления экспериментальных результатов по электронному обмену при скользящем рассеянии на тонких пленках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен электронный обмен при скользящем рассеянии ионов водорода на тонких пленках Al. На основе анализа распределения электрона в пространстве волновых векторов и применения общепринятой модели смещения сфер Ферми было показано, что зависимость вероятности формирования отрицательного иона водорода от параллельной компоненты скорости должна быть монотонно убывающей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martynenko Yu. V.* // *Sov. Phys. Solid State.* 1964. V. 3529. P. 2003.
2. *Yurasova V.E., Chernysh V.S., Kuvakin M.V., Shelyakin L.B.* // *JETP Lett.* 1975. V. 21. № 3. P. 79.
3. *Xiao Y., Shi Y., Liu P., Zhu Y., Gao L., Guo Y., Chen L., Chen X., Esaulov V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2019. V. 450. P. 73.
<http://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.022>
4. *Mamedov N.V., Mamedov I.M.* // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2020. V. 84. P. 713.
<http://doi.org/10.3103/S1062873820060155>
5. *Balakshin Y.V., Kozhemiako A.V., Evseev A.P., Minnebaev D.K., Elsehly E.M.* // *Moscow University Phys. Bull.* 2020. V. 75. P. 218.
<http://doi.org/10.3103/S0027134920030030>
6. *Shemukhin A.A., Smirnov A.M., Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Kozhemiako A.V., Minnebaev D.K., Balakshin Y.V., Nazarov A.V., Chernysh V.S.* // *Moscow University Phys. Bull.* 2020. V. 75. P. 133.
<http://doi.org/10.3103/S0027134920020113>
7. *Tolstogousov A., Daolio S., Pagura C.* // *Surf. Sci.* 1999. V. 441. P. 213.
[http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00881-X](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00881-X)
8. *Elovikov S.S., Zykova E.Yu., Mosunov A.S. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2002. V. 66. P. 558.
9. *Bogomolova L.D., Borisov A.M., Kurnaev V.A., Mashkova E.S.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2003. V. 212. P. 164.
[http://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01730-0](http://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01730-0)
10. *Zinoviev A.N., Babenko P.Y., Meluzova D.S., Shergin A.P.* // *JETP Lett.* 2018. V. 108. P. 633.
<http://doi.org/10.1134/S0021364018210154>
11. *Los J., Geerlings J.J.C.* // *Phys. Rep.* 1990. V. 190. P. 133.
12. *Karasev P.A., Karabeshkin K.V., Titov A.I., Shilov V.B., Ermolaeva G.M., Maslov V.G., Orlova A.O.* // *Semiconductors.* 2014. V. 48. № 4. P. 446.
<http://doi.org/10.1134/S1063782614040125>
13. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Shulga V.I.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2016. V. 10. P. 412.
<http://doi.org/10.1134/S1027451016020233>
14. *Zykova E.Y., Khaidarov A.A., Ivanenko I.P., Gainullin I.K.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2012. V. 6. P. 877.
<http://doi.org/10.1134/S102745101211016X>
15. *Gainullin I.K.* // *Surf. Sci.* 2019. V. 681. P. 158.
<http://doi.org/10.1016/j.susc.2018.11.003>
16. *Gainullin I.K.* // *Physics-Uspokhi.* 2020. V. 63. № 9.
<http://doi.org/10.3367/UFNe.2019.11.038691>
17. *Gainullin I. K.* // *Surf. Sci.* 2018. V. 677. P. 324.
<http://doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.007>
18. *Winter H.* // *Phys. Rep.* 2002. V. 367. P. 387.
[http://doi.org/10.1016/S0370-1573\(02\)00010-8](http://doi.org/10.1016/S0370-1573(02)00010-8)
19. *Liu P., Gainullin I.K., Esaulov V.A. et al.* // *Phys. Rev. A.* 2020. V. 101. P. 032706.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.101.032706>
20. *Shi Y., Yin L., Ding B. et al.* // *Phys. Rev. A.* 2022. V. 105. P. 042807.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.105.042807>
21. *Van Wunnik J.N.M., Brako R., Makoshi K., Newns D.M.* // *Surf. Sci.* 1983. V. 126. № 1–3. P. 618.
22. *Borisov A.G., Winter H.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1996. V. 115. № 1–4. P. 1425.
[http://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)01518-2](http://doi.org/10.1016/0168-583X(96)01518-2)
23. *Усман Е.Ю., Гайнуллин И.К., Уразгильдин И.Ф.* // *Вестн. Моск. ун-та.* 2005. № 2. С. 23.
24. *Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2009. V. 3. P. 865.
<http://doi.org/10.1134/S1027451009060032>
25. *Magunov A.A., Shestakov D.K., Gainullin I.K., Urazgil'din I.F.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2008. V. 2. P. 764.
<http://doi.org/10.1134/S1027451008050170>
26. *Shestakov D.K., Polivnikova T.Yu., Gainullin I.K., Urazgildin I.F.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2009. V. 267. P. 2596.
<http://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.043>
27. *Gainullin I.K., Urazgildin I.F.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 205403.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205403>
28. *Souda R., Ayzawa T., Hayami W., Otani S., Ishizawa Y.* // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 7761.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7761>
29. *Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E.Yu., Urazgildin I.F.* // *Thin Solid Films.* 2011. V. 519. P. 4737.
<http://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.026>
30. *Gainullin I.K.* // *Phys. Rev. A.* 2019. V. 100. P. 032712.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.032712>
31. *Canário, Borisov, Gauyacq, Esaulov* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. № 12. P. 121401.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.121401>
32. *Gainullin I.K., Usman E.Yu., Song Y.W., Urazgil'din I.F.* // *Vacuum.* 2003. V. 72. P. 263.
<http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.07.001>
33. *Usman E.Yu., Urazgil'din I.F., Borisov A.G., Gauyacq J.P.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 205405.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205405>
34. *Gainullin I.K., Usman E.Y., Urazgil'din I.F.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2005. V. 232. P. 22.
<http://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.019>
35. *Moskalenko S.S., Gainullin I.K.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2023. V. 17. P. 299.
<http://doi.org/10.1134/S1027451022060155>
36. *Obreshkov B., Thumm U.* // *Phys. Rev. A.* 2013. V. 87. P. 022903.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.022903>
37. *Melkozerova J.A., Gainullin I.K.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2023. V. 12. P. 1175.

- <http://doi.org/10.1134/S1027451022060143>
38. Gao L., Zhu Y., Shi Y., Liu P., Xiao Y., Li G., Liu Y., Esaulov V.A., Chen X., Chen L., Guo Y. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. P. 052705.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.052705>
 39. Klimov N.E., Gainullin I.K. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 1. P. 72.
<http://doi.org/10.1134/S1027451023010123>
 40. Shaw J., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H., Monismith D. // Phys. Rev. A. 2019. V. 98. P. 052705.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.98.052705>
 41. Shaw J., Monismith D., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H.S. // Atoms. 2020. V. 7. P. 89.
<http://doi.org/10.3390/atoms7030089>
 42. Iglesias-García A., Romero M.A., García E.A., Goldberg E.C. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 115406.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115406>
 43. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.022710>
 44. Gainullin I.K. // Moscow University Phys. Bull. 2019. V. 74. P. 585.
<http://doi.org/10.3103/S0027134919060158>
 45. Gainullin I.K. // Comp. Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 72.
<http://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.021>
 46. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Comp. Phys. Commun. 2015. V. 188. P. 68.
<http://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.11.005>
 47. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. P. 052705.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.95.052705>
 48. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.022710>
 49. Aleksandrov A.F., Gainullin I.K., Sonkin M.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 791.
<http://doi.org/10.1134/S1027451020040205>
 50. Majorosi S., Czirják A. // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 208. P. 9.
<http://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.07.006>
 51. Gainullin I.K., Klavysyuk A.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. P. 542.
<http://doi.org/10.3103/S1062873812050115>
 52. Fu Y., Zeng J., Yuan J. // Comp. Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 181.
<http://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.016>
 53. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Math. Models Comput. Simulations. 2019. V. 11. P. 964.
<http://doi.org/10.1134/S2070048219060048>
 54. Lüdde H.J., Horbatsch M., Kirchner T. // Eur. Phys. 2018. V. 91. P. 99.
<http://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90165-x>
 55. Zhou S.P., Liu A.H., Liu F.C., Wang C.C., Ding D.J. // Chin. Phys. B. 2019. V. 28. P. 083101.
<http://doi.org/10.1088/1674-1056/28/8/083101>
 56. Liu Q., Liu F., Hou C. // Proc. Comput. Sci. 2020. V. 171. P. 312.
<http://doi.org/10.1016/j.procs.2020.04.032>
 57. Cohen J.S., Fiorentini G. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1590.
 58. Jennings P.J., Jones R.O., Weinert M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.

Theoretical Study of Electron Exchange under Grazing Scattering on Thin Metal Films

I. K. Gainullin*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992 Russia

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

Electron exchange during grazing scattering of hydrogen ions on thin metal films is considered. The main characteristic being studied is the yield fraction, i.e. the probability of the formation of a certain charge state of a scattered particle (in the case under consideration, H^-) as a function of the velocity component parallel to the surface of the sample. Based on an analysis of the electron distribution in the space of wave vectors, using the generally accepted model of displacement of Fermi spheres, it was shown that the dependence of the probability of the formation of a negative hydrogen ion on the parallel velocity component should decrease monotonically.

Keywords: interaction of ions with a surface, grazing scattering, electron exchange, computer simulation, three-dimensional calculations.

УДК 537.534:537.31

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭМИТТЕРОВ ИОННЫМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

© 2024 г. С. С. Волков^{a, *}, Т. И. Китаева^{b, **}, С. В. Николин^c

^aРязанское гвардейское высшее воздушно-десантное ордена Суворова дважды Краснознаменное командное училище им. генерала армии В.Ф. Маргелова, Рязань, 390007 Россия

^bАО “Завод цветных металлов и сплавов”, Рязань, 390014 Россия

^cАО “Плазма”, Рязань, 390014 Россия

*e-mail: volkovstst@mail.ru

**e-mail: kitaeva_46@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 23.03.2024 г.

Принята к публикации 23.03.2024 г.

Исследованы температурные зависимости состава внешних моноатомных слоев поверхности термоэмиттеров: оксидного, скандатного, торированного вольфрамового и карбидных катодов методами рассеяния ионов низких энергий, атомов отдачи, оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов. Установлено, что поверхности оксидного, скандатного и вольфрам-ториевого катодов при рабочих температурах содержат моноатомную пленку активного материала (барий, торий), которая формируется на поверхности эмиттера при нагреве до рабочей температуры и растворяется в объеме при снижении температуры до комнатной. В результате активирования происходит накопление свободного бария в объеме кристаллов оксидов. Показано, что на поверхности карбида тантала имеется незначительное увеличение тантала и содержатся чужеродные электроотрицательные адатомы, (кислород, хлор, сера) не удаляемые при температурах 2500 К.

Ключевые слова: монослой, поверхность, катод, рассеяние ионов, оже-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096024100126, **EDN:** SGXBWM

ВВЕДЕНИЕ

На основе результатов исследований взаимодействия заряженных частиц с поверхностью в целях совершенствования технологических процессов производства электронной техники разработан ряд методов и физико-аналитическое оборудование [1–5] для диагностики поверхности и многослойных пленок [6–9]. В их число входит оборудование для методов масс-спектроскопии вторичных ионов [10], оже-электронной спектроскопии [11], рентгено-электронной спектроскопии [12], спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий [13, 14], туннельной и атомно-силовой микроскопии [15, 16], дифракционные методы [17]. В исследовательских и аналитических целях используют также более десятка разработанных других методов, реализованных

для практического применения в виде опытного и экспериментально-макетного оборудования. Суммарно аналитические возможности существующих методов принципиально позволяют решать преобладающее большинство технологических и даже исследовательских задач по созданию новых изделий, материалов и техпроцессов [6–9].

Одной из основных нерешенных научных задач эмиссионной электроники является нахождение непротиворечивого физического механизма работы для большинства пленочных эмиттеров, согласованного с общефизическими представлениями о поверхности. Считают, что высокая эмиссионная способность термо- и фотоэмиттеров, обусловлена формированием при активировании в процессе изготовления на поверхности эмиттера одного слоя атомов активной компо-

ненты (бария, цезия), называемого внешним или поверхностным монослоем. Однако стабильность эмиссионных характеристик эмиттеров в течение всего ресурса работы и срока службы приборов трудно объяснить устойчивостью сформированного монослоя к длительному воздействию остаточных газов и эмиссионных процессов. Решение этого вопроса ограничено отсутствием экспериментальных сведений о составе внешнего монослоя поверхности эмиттеров и динамике его изменения в зависимости от режимов изготовления и эксплуатации эмиттеров. Наиболее важными из них являются температурные зависимости состава внешнего монослоя атомов поверхности.

Целью настоящей работы являлось исследование состава поверхности пленочных эмиттеров с применением ионно- и электронно-зондовых методов анализа, в частности, спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий, масс-спектроскопии вторичных ионов, оже-электронной спектроскопии.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работа выполнена с использованием комплекса физико-аналитического оборудования, созданного в Научно-исследовательском технологическом институте (с участием авторов) для решения технологических задач в процессах разработки и производства изделий микроэлектроники, полупроводниковой техники, эмиссионной электроники и материалов электронной техники.

Для достоверного анализа состава внешнего монослоя поверхности разработано и использовано физико-аналитическое оборудование для спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий [18–20]. Энергия зондирующих ионов гелия, неона, аргона в спектрометрах составляла $E_0 = 4\text{--}5000$ эВ, ток пучка зондирующих ионов $I = 1\text{--}10$ нА, диаметр пучка 0.1–1.0 мм, угол рассеяния $\theta = 135^\circ$, угол отдачи $\chi = 10^\circ\text{--}90^\circ$, разрешение энергоанализатора $R_a = 0.5\%$, разрешение спектрометра $R_c = 1\text{--}5\%$, аппаратная чувствительность спектрометра $Y_{\text{анн}} = 1 \times 10^4$ имп./нА, глубина анализируемого слоя $\delta = 1$ моноатомный слой, аппаратный предел обнаружения спектрометра $Y = 0.01\%$.

Для исходного достоверного анализа полного состава приповерхностных слоев исследуемых объектов комплекс оборудования содержал оже-спектрометр [21–23] с цилиндрическим анализатором с разрешением $R_A = 0.2\%$, с электронной пушкой с диаметром пучка 1–100 мкм,

с током $I_n = 1\text{--}100$ нА, с режимами спектрометра: статического и динамического послыонного количественного анализом.

Измерительные камеры трех видов спектрометров [18, 19, 23] содержали анализатор Юза–Рожанского на поворотной платформе для реализации режимов рассеяния ионов и ионов отдачи $\theta = 135^\circ$, угол отдачи $\chi = 10^\circ\text{--}90^\circ$ и цилиндрический анализатор с аксиальной ионной пушкой, задающие угол рассеяния $\theta = 142^\circ$.

Режим оже-спектроскопии осуществляли с использованием электронной пушки, расположенной вне анализатора сбоку [18, 21]. Одна из камер [21] содержала источники напыления бария и кислорода, коллектор заряженных частиц, работающий в режиме счета с пределом 3 имп./сек для режимов хемоэмиссии, фотоэмиссии, термодесорбции. Системы безмасляной откачки обеспечивали отсутствие неконтролируемого углерода и вакуум с давлением остаточных активных газов $p < 1 \times 10^{-10}$ Торр.

Для обеспечения высокого предела обнаружения использован разработанный масс-спектрометр вторичных ионов [24–26] с квадрупольным масс-анализатором с разрешающей способностью $M/\Delta M = 1$, диапазоном масс 200 а.е.м., с дуоплазменной пушкой с пучками ионов O^+ , Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ, с током пучка $I_n = 1\text{--}1000$ нА, диаметром пучка до 1 мкм, с пределом обнаружения спектрометра $Y = 2 \times 10^{16}$ ат/см³, с динамическим диапазоном $D = 10^4$ по бору в кремнии с режимами анализа: статическим, растровым послыонным с электронным окном и латеральных растровых изображений по трем элементам с наложением изображения в режиме регистрации вторичных электронов (рельефа) анализируемой области.

Спектрометры снабжены тест-объектами по кругу основных исследуемых элементов и содержащихся в них вероятных примесей для калибровки режимов работы и методиками для реализации перечисленных видов анализа. Для обеспечения достоверности получаемых результатов дополнительно использованы рентгено-электронный спектрометр, экспериментальное оборудование по изучению экзоэмиссии, хемоэмиссии, термодесорбции, спектрометры рассеяния ионов гипертермальных энергий (менее 100 эВ) и атомов отдачи [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оксидный катод

Исследованы оксидные катоды стандартного двойного состава ($50\% \text{BaCO}_3 + 50\% \text{SrCO}_3$) [27]

с использованием катодных узлов с плоской дисковой эмитирующей поверхностью промышленных приборов в сборе.

Изменения элементного состава моноатомных слоев поверхности катода исследованы в процессах разложения карбонатов, их обезгаживания и термического активирования катодов в соответствии с технологическими режимами изготовления приборов, а также при напылении бария из внешнего источника. Измерения проводили при изменениях температуры от комнатной до рабочей.

Процесс получения эмиссионных характеристик катода заключался в следующем. Катодный узел с подогревателем закрепляли на держателе манипулятора спектрометра. После откачки сухим роторным и цеолитовыми (безмасляными) насосами проводили откачку турбомолекулярным и магниторазрядным насосами. Обезгаживание катода проводили в двух вариантах: при вакууме не ниже 5×10^{-5} Торр и при вакууме выше 2×10^{-4} Торр, используемых в процессах производства вакуумных ламп с оксидным катодом. Обезгаживание является процессом разложения карбонатов с удалением выделяющегося CO_2 , и для катода заканчивается при температуре меньше рабочей $T < 820\text{--}840^\circ\text{C}$ (или $T \approx 1100$ К). Во время этого процесса в оксидном слое формируются кристаллы оксидов размерами порядка 5 мкм.

Для получения эмиссии с катода после разложения карбонатов и обезгаживания катод активируют дальнейшим ступенчатым повышением температуры в пределах менее 1200 К по индивидуально подобранным режимам для каждого промышленного прибора с учетом реальных условий производства. Практическим критерием режимов активирования является заданная плотность тока (в непрерывном режиме порядка $200\text{--}500$ мА/см²), а физическим критерием — работа выхода электрона с поверхности. Для каждого прибора активирование завершается по достижении величины заданного техническими условиями анодного тока и выполнения выбранного оптимальным путем режима активирования [27].

Для анализа исходного состава поверхности карбонатов проводили обезгаживание эмиттера при выключенном нагреве в течение десятков минут. При достижении вакуума не ниже 10^{-7} Торр проводили регистрацию спектров оже- и рассеянных ионов. Методом спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий установлено, что на начальном этапе обезгаживания при разложении карбонатов на поверхности катода содержатся атомы С, О, Sr, Ва (рис. 1а).

Спектр содержит существенную шумовую составляющую, типичную для необработанных поверхностей.

По окончании обезгаживания (1000–1100 К) элементный состав поверхности, согласно спектрам рассеяния ионов, изменяется: пик бария увеличивается, пики кислорода и углерода исчезают совсем, а пик стронция уменьшается, и состав поверхности характеризуется спектром (рис. 1б), указывающим на преимущественное содержание на поверхности атомов бария. Эмиссия с катода практически отсутствует, то есть на 3–4 порядка меньше, чем в рабочем режиме, и не оказывает влияния на процессы нейтрализации ионов при рассеянии.

Снижение температуры после обезгаживания до комнатной приводит к уменьшению в спектре рассеянных ионов пика бария, увеличению пика стронция и появлению пика кислорода (рис. 1в). В результате разложения карбонатов их составляющая CO_2 десорбируется с катода, удаляется насосами, после чего пик углерода в спектрах больше не наблюдается. Пики бария и стронция являются более выраженными в сравнении со спектром для карбонатов (рис. 1а).

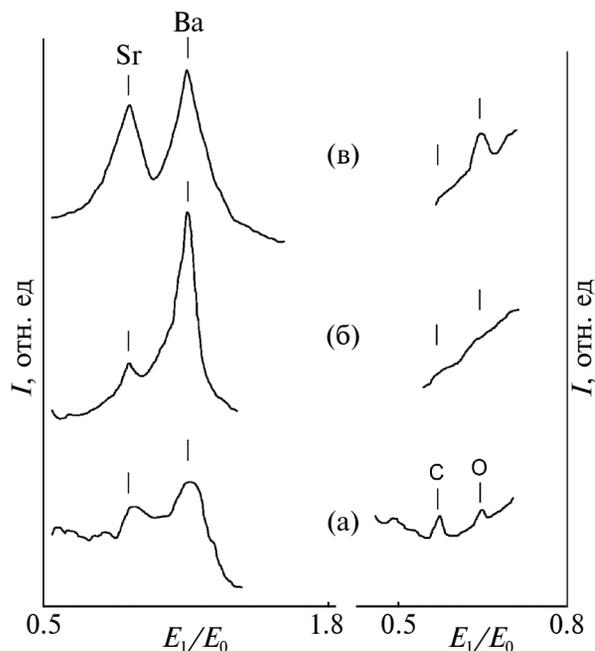


Рис. 1. Спектры рассеянных поверхностью оксидного катода ионами неона Ne^+ (слева) и гелия He^+ (справа): а — до разложения карбонатов, $T = 300$ К; б — после разложения карбонатов, обезгаживания и активирования, $T = 1100$ К; в — после активирования, $T = 300$ К. Энергия рассеянных ионов $E_0 = 1700$ эВ; угол рассеяния $\theta = 86^\circ$; ток зондирующего пучка ионов $I = 1 \times 10^{-7}$ А.

Уже при обезгаживании состав поверхностных слоев отличается от состава объемной части образца, а также от состава и карбонатов, и оксидов; пик кислорода в спектре поверхности становится меньше уровня фона (рис. 1а), т.е. на поверхности слой бария полностью покрывает слой, содержащий кислород. Изменения соотношения пиков бария и стронция указывают на образование свободного бария на поверхности. При равном количестве карбонатов бария и стронция в составе оксидной массы разница в величинах их пиков в спектре их оксидов при комнатной температуре (рис. 1в) позволяет оценить соотношение ионного выхода бария и стронция. Меньшая в 1.5 раза величина пика стронция в сравнении с барием (рис. 1в) обусловлена меньшей величиной дифференциального сечения рассеяния. Вероятности сохранения заряда ионом гелия в процессе измерений при взаимодействии с атомами бария и стронция приблизительно одинаковы. С учетом этого из соотношения величин пиков бария и стронция 12:1 (рис. 1б) в спектре поверхности катода в конце обезгаживания (при $T = 1100$ К) можно заключить, что поверхностная концентрация бария превышает концентрацию стронция в 8 раз. Полное экранирование кислорода атомами бария позволяет предполагать, что на поверхности микросталлов оксидов и стронция, и бария формируется слой толщиной более 0.8 монослоя. Образование трехмерных островков бария маловероятно, прежде всего, из-за высокой испаряемости второго монослоя атомов бария с первого монослоя в сравнении с испаряемостью бария с поверхности оксида.

Согласно теоретическим представлениям, в процессе активирования катода после разложения карбонатов и обезгаживания при повышении температуры оксиды разлагаются преимущественно (или только) оксиды бария, с испарением атомов кислорода и накоплением атомов свободного или связанного в решетке атомов бария [28]. При связанном барии предполагается образование кислородных вакансий в решетке кристаллов оксида бария [29]. Наличие бария в решетке оксидов в свободном состоянии предполагается в виде избыточного бария, в виде междоузельных атомов внедрения. Такой вариант возможен после разложения стехиометричного оксида бария, испарения кислорода и частичного “залечивания” кислородных вакансий [27].

Из процессов обработки исходных карбонатов и наличия монослойной пленки атомов бария на поверхности катода можно заключить, что наличие свободного бария подтверждается температурными изменениями концентрации бария

на поверхности, а вопрос о наличии вакансий, очевидно, заключается в их концентрации по отношению к избыточному барию.

Уход кислорода при связанном в решетке барии создает кислородные вакансии в кристалле, изменяющие электронную структуру кристалла. Однако теоретических работ по изменению электронной структуры решетки кристалла вакансиями не встречается. В зонной модели активированных оксидов указывают донорные энергетические уровни, создаваемые только свободным барием [30]. Предполагают создание адатомами бария поверхностных донорных центров с энергетическими уровнями выше “дна” зоны проводимости, приводящими к закреплению уровня Ферми и, соответственно, к изгибу энергетических зон на поверхности, и к уменьшению работы выхода [31]. В работе [32] были предприняты попытки построения электронной зонной модели оксидного катода с кислородными вакансиями. Предположения об образовании кислородными вакансиями энергетических уровней в запрещенной зоне объемной части образца и поверхности кристалла оксида бария, наподобие донорно-акцепторных уровней и центров в полупроводниках и описанных выше системах, не сопровождаются какими-либо измерениями или даже численными теоретическими оценками. Вакансионный механизм работы оксидного катода рассматривали в более ранних работах [28], но также без сформулированной согласованной физической модели и без экспериментальных данных.

В преобладающем большинстве работ, посвященных оксидным катодам, физические механизмы и модели работы катода строятся в предположении образования избыточного свободного бария в решетке окиси бария. Кристаллы оксидов стронция, как правило, остаются вне обсуждения [33].

Из проведенных исследований в настоящей работе следует, что на спектрах рассеяния ионов пик стронция в сравнении с пиком бария при всех вариантах температурного воздействия не превышает величину сигнала для стехиометричного состава оксидов и уменьшается в 8–10 раз. Это наглядно показывает, что избыточного стронция в составе монослоя атомов поверхности не обнаружено. Послойный анализ показал, что избыточного стронция нет и в приповерхностном слое. В этом случае на новом уровне возникает вопрос о роли оксидов стронция в формировании эмиссионных характеристик катода. Вероятно, из-за большей ширины запрещенной зоны энергия связи бария на поверхности катода больше, чем

на оксиде бария, что уменьшает испарение бария с поверхности катода в целом.

Послойный анализ образца показал, что в приповерхностном слое нет типичного для других систем уменьшения концентрации бария по глубине от поверхности (для холодного катода). Это дополнительно указывает на не связанность атомов бария, сегрегирующих на поверхности при повышении температуры, с кристаллической решеткой оксида. При рабочей температуре катода режим послойного анализа не реализуем из-за быстрого восстановления удаляемого монослоя с поверхности.

При нагреве катода выше температуры обезгаживания (при активировании) $T > 1100$ К вид спектра рассеянных ионов остается таким же, как после обезгаживания (рис. 1б). В процессе активирования концентрация бария в сравнении со стронцием несколько увеличивается, но пик стронция в спектре заметно присутствует все время в пределах не более 0.1 монослоя. Если состав поверхности катода после обезгаживания изменяется мало, то эмиссия увеличивается практически от нуля до номинальной величины ($100\text{--}200$ мА/см²).

При охлаждении активированного катода до комнатной температуры пик бария уменьшается, пик стронция увеличивается и появляется пик кислорода. Все изменения на поверхности завершаются при температуре $700\text{--}800$ К; спектр принимает вид, как на рис. 1в. Все последующие включения и выключения катода (нагрев—остывание) приводят к изменениям спектра рассеянных ионов, соответственно, между рис. 1в и 1б.

При исследовании поверхности оксидного катода методами оже- и масс-спектроскопии вторичных ионов существенных отличий поверхности от объема не наблюдали. Методом оже-спектроскопии можно заметить некоторое увеличение поверхностной концентрации бария при скользящем падении зондирующего электронного луча. Такой опыт может послужить дополнительным подтверждением результатов экспериментов по рассеянию ионов, но толкование результатов не может быть однозначным из-за аппаратных эффектов.

Энергия оже-пиков бария более 1 кэВ требует первичной энергии электронного пучка не менее 3 кэВ, что указывают на большую (много больше монослоя) глубину возбуждения и выхода оже-электронов. Пористая шероховатая поверхность эмиссионного покрытия из зерен кристаллов размерами около 5 мкм дополнительно резко снижает эффект уменьшения глубины возбуждения оже-электронов при скользящих

траекториях первичных электронов. Послойный анализ приповерхностных слоев методами оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов показал, что концентрация атомов бария в приповерхностном слое (по глубине) не отличается от концентрации в объемной части образца. Концентрация бария повышена только в поверхностном монослое; в приповерхностном слое концентрация бария соответствует объемной концентрации.

Таким образом, исходя из изменений состава поверхности при изменениях температуры от комнатной до температуры активирования катода ($T = 1100\text{--}1120$ К), можно заключить, что в процессе разложения карбонатов и обезгаживания происходит частичное разложение оксида бария с образованием свободных атомов бария, которые сегрегируют на поверхности и образуют близкое к монослойному покрытие. При понижении температуры атомы с поверхности диффундируют в объем образца.

В процессе активирования с уменьшением работы выхода эмиттера над исследуемой поверхностью катода образуется электронное облако из эмитированных электронов, которое равномерно в одинаковой степени дополнительно нейтрализуют зондирующие ионы неона и гелия, что сказывается на спектре рассеянных ионов в виде уменьшения интенсивности более чем в два раза пропорционально всего спектра вместе с фоновой составляющей. При уменьшении температуры, а соответственно, эмиссии активированного катода, интенсивность спектра увеличивается, величины пиков восстанавливаются до исходных значений без эмиссии. Изменения величин пиков спектра в зависимости от величины эмиссии, точнее, электронного облака над поверхностью катода, связаны с физическими процессами зондирующих ионов и не вносят неопределенностей в результаты исследований состава поверхности катодов.

При активировании, согласно большинству авторов [27, 28, 33], происходит ослабление связей в кристаллах оксида бария, испарение кислорода и накопление избыточных атомов бария в решетках кристаллов оксидов (BaO, SrO). Так как эмиссионная способность катода формируется при активировании, то наличие уже имеющегося монослоя атомов бария на поверхности оксидного покрытия есть условие необходимое, но недостаточное для обеспечения электронной эмиссии с катода. Определяющим, однако более трудным для осуществления, является активирование объемной части оксидов, заключающееся в создании определенной концентрации избыточ-

ных атомов бария (по-видимому, как примесей внедрения) в кристаллах оксидов.

Эти результаты не согласуются с предположениями [28], что оксидный катод будет обеспечивать хорошую эмиссию, если объем зерен (кристаллов) будет иметь другой тип проводимости, чем поверхность. Модель “квазиизолированной поверхности”, по-видимому, нуждается в доработке. Для такой модели необходимо обеспечить очень большую диффузионную длину носителей заряда (электронов) в приповерхностной области, большую ширины p - n -границы и создать высокую плотность электронного потока к поверхности в p -области, что существенно труднее в сравнении с n -областью.

Не согласуется с экспериментом и предположение [27] о роли объемной части кристалла как резервуара для избыточного бария. В таком случае при наличии монослоя на поверхности после разложения карбонатов должна быть уже хорошая эмиссия. Резерв свободного бария, видимо, является условием необходимым со всей очевидностью для обеспечения рабочего ресурса катода, но и не только для восполнения неизбежно испаряющегося бария. Для создания эмиссии с поверхности нужно прежде обеспечить малую работу выхода электронов с поверхности, наличие высокой концентрации свободных электронов в объеме и их перемещение к поверхности. Все три условия являются необходимыми и вместе с наличием поверхностного монослоя достаточными для формирования высокой эмиссионной способности катода.

При отсутствии свободного бария, согласно электронной теории, при ширинах зоны проводимости и запрещенной зоны 4 и 2 эВ соответственно кристаллы оксиде бария можно отнести к диэлектрикам. Свободный барий, являясь в оксиде бария донорной примесью, увеличивает проводимость катода до уровня проводимости металлов.

При отсутствии достаточной концентрации атомов бария как доноров в объеме и при наличии монослоя бария на поверхности с увеличением токоотбора с катода создается большое падение напряжения на оксидном слое. С помощью измерений работы выхода электронов с поверхности для таких катодов вследствие наличия монослоя бария на поверхности получают приемлемые значения работы выхода, характеризующие высокую эмиссионную способность катода, а поперечное падение напряжения в катоде объясняют образованием запорного слоя на границе оксидного слоя и подложки (обычно никелевой) [33]. Отметим,

что измерения работы выхода, особенно прецизионные, как правило, проводят при особо малых токах эмиссии (от десятых долей до нескольких единиц мкА/см²). В качестве причины образования запорного слоя приводят сегрегацию различных примесей, в частности, кремния из никелевой подложки катода. Такая причина не исключена, но наиболее вероятной является уменьшение объемной проводимости зерен оксида бария вследствие истощения запаса свободного бария как объемных доноров.

Спектр рассеянных ионов холодного катода после активирования принимает такой же вид, как после обезгаживания (рис. 1в). Последующий нагрев катода до рабочей температуры вновь приводит к образованию моноатомной пленки бария на поверхности.

Таким образом, пленка атомов бария формируется на поверхности катода уже после обезгаживания. Эта пленка не стационарна на поверхности, как предполагали во всех работах по изучению пленочного механизма оксидного катода [27, 28], а формируется при каждом включении катода и диффундирует в объем катода при выключении. Температурная граница появления и исчезновения пленки находится в пределах 600–700 К. Как показали измерения, инерционность диффузионных процессов сравнима с тепловой инерционностью катода, меньшей нескольких секунд. Предположительно, диффузия атомов бария при охлаждении катода происходит, в основном, в объем кристаллов оксидов, то есть имеет место обратимая сегрегация атомов Ва в зависимости от изменения температуры. Выход атомов Ва на поверхность можно объяснить радиусной теорией сегрегации атомов в твердых растворах [34], согласно которой чем больше размер растворенных атомов в сравнении с постоянной решетки кристалла, тем они подвижнее в решетке и при меньших температурах выходят на поверхность. Труднее объяснить перемещение атомов бария в объем при остывании.

Приведенные предположения подтверждены тем, что для всех типов пленочных катодов атомы активирующей примеси являются наиболее тяжелым компонентом. Можно ожидать, что у пленочных катодов, представляющих собой твердый раствор, при рабочей температуре на поверхности образуется моноатомная пленка из атомов с наибольшим диаметром.

При напылении моноатомной пленки бария на поверхность холодного катода атомы Sr и O были полностью покрыты слоем бария, и спектр рассеянных ионов содержал только пик бария.

С нагревом катода напыленная пленка растворялась в оксидном слое еще при $T < 600\text{--}700$ К и спектр рассеянных ионов после охлаждения катода принимал вид, представленный на рис. 1в. В результате растворения в оксидном слое около десяти напыленных монослоев бария пик бария в спектре холодного катода заметно увеличился, а пик стронция уменьшился. Это показывает, что в экспериментах по формированию монослоя бария на поверхности катодов путем напыления из внешнего источника [27] происходило, в основном, активирование объемной части образца. Напыляемый барий повышал объемную концентрацию растворенного бария и создавал тем самым более благоприятные условия для формирования монослоя атомов на поверхности катода.

С учетом установленной нестационарности пленки атомов бария на поверхности в зависимости от температуры по-новому могут быть объяснены и результаты исследований проводимости σ оксидного слоя [28]. В частности, излом на зависимостях $\lg \sigma = f(1/T)$, где σ , T — проводимость и температура оксидного слоя, может быть связан не только с проводимостью электронного газа в порах, но и образованием монокатомной пленки бария на поверхности кристаллов оксидов.

Пленка бария повышает концентрацию электронов в приповерхностной области, и, соответственно, проводимость поверхности. Вследствие этого можно предположить, что в низкотемпературной области (до точки излома зависимости) проводимость оксидного слоя определяется объемной проводимостью оксидов; в высокотемпературной области — поверхностной проводимостью оксидов и проводимостью электронного газа в порах. При температурах формирования пленки наблюдается значительная нестабильность проводимости, а также эмиссионных параметров катодов.

Высокая подвижность избыточного бария и существенные изменения элементного состава поверхности при нагреве значительно усложняют или делают невозможным экстраполяцию результатов низкотемпературных измерений на область рабочих температур катода. Так, например, некорректным является сравнение результатов измерений работы выхода $e\phi$, получаемых при разных температурах методом контактной разности потенциалов и методом полного тока. Методом контактной разности измеряют работу выхода оксидов без пленки бария на поверхности, а методом полного тока — с пленкой бария. Температурная динамика монослоя бария на поверхности впервые обнаружена в работе [35]. В работе

[36] проведены исследования активированного оксидного катода при комнатной температуре методами оже-спектроскопии и ионного рассеяния, показавшие отсутствие пленки бария на катоде. На этом основании в работе [36] сделан вывод в пользу объемного механизма работы оксидного катода. В последующей работе [37] исследован катод в нагретом состоянии и получено повышение концентрации бария на поверхности при нагреве.

Скандатный катод

Методом спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий исследован состав поверхности импрегнированного скандатно-бариевого катода $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ с вольфрам-молибденовой основой. Условия анализа: энергия рассеянных ионов неона Ne^+ и гелия He^+ составляла $E_0 = 2000$ эВ; угол рассеяния в спектрометре с цилиндрическим анализатором $\theta = 142^\circ$; ток зондирующего пучка ионов $I = 1 \times 10^{-8}$ А. Использование двух типов зондирующих ионов обеспечивает разрешение сигналов от всех компонентов катода. Основной особенностью катода является кратковременная устойчивость к парам воды и попаданию атмосферы воздуха на его поверхность. Оксиды на поверхности, в том числе оксид бария, будучи в составе катода, не гидролизуются. Предположительно, механизм работы катода соответствует работе вольфрам-бариевого и оксидно-бариевого катодов [7]. В работе [32] разработана модель физического механизма работы скандатных катодов на основе активной роли кислородных вакансий. Необходимо отметить, что приведенная зонная модель в этой работе имеет дискуссионный характер.

Считают, что в процессе подготовки катода к работе при повышении температуры исходное соединение разлагается на оксид бария BaO и равновесную устойчивую фазу $2(\text{BaSc}_2\text{O}_4)$. Далее эмиссионные свойства определяют, как для обычного импрегнированного $\text{Ba}\text{--}\text{BaO}\text{--}\text{W}$ -катода. Работа выхода катода при $T = 1400$ К равна $e\phi = 2$ эВ (меньше работы выхода чистого бария), что указывает на пленочный характер поверхности в виде слоя бария на смешанном твердом растворе оксида бария, вольфрама и молибдена и на нерешенный вопрос длительной устойчивости монокатомной пленки бария.

На рис. 2 приведены спектры рассеяния ионов неона Ne^+ и гелия He^+ на поверхности активированного импрегнированного скандатно-бариевого катода, полученные при комнатной (рис. 2а) и рабочей (рис. 2б) температурах.

При температурах, близких к рабочей, в некоторой мере повышается концентрация скандия,

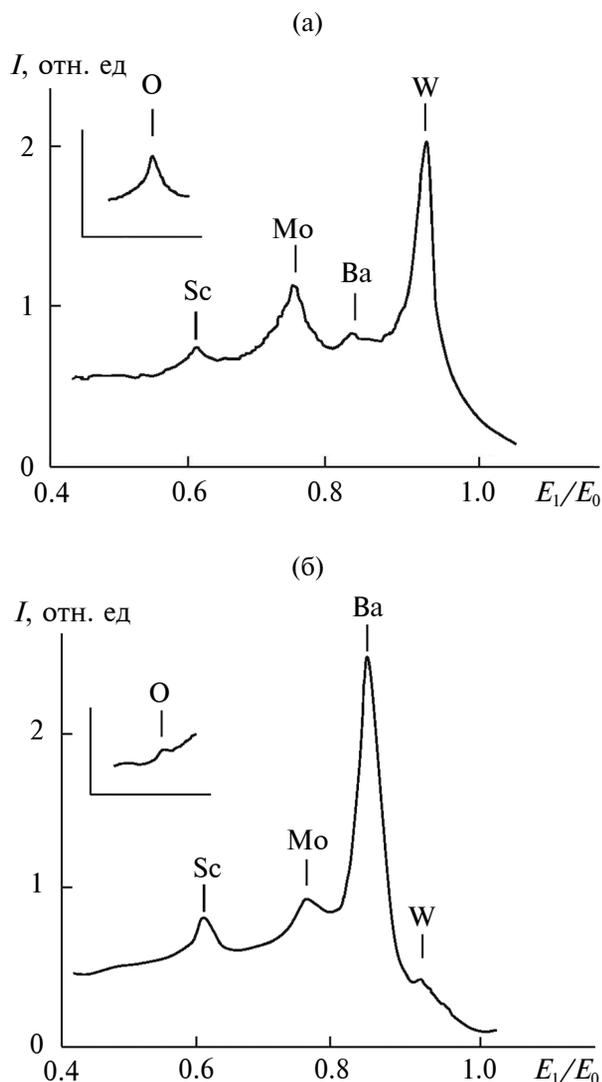


Рис. 2. Спектры рассеянных поверхностью активированного импрегнированного скандатно-бариевого катода ионов неона Ne^+ и гелия He^+ (на вставке) при: а — комнатной, $T = 300$ К; б — рабочей, $T = 1400$ К температурах. Энергия рассеянных ионов $E_0 = 2000$ эВ; угол рассеяния $\theta = 142^\circ$; ток зондирующего пучка ионов $I = 1 \times 10^{-8}$ А.

роль которого в повышении эмиссии остается невыясненной, как и роль стронция в оксидном катоде. Как видно из спектров, при нагреве катода до рабочей температуры атомы бария покрывают поверхность вольфрама и молибдена; при его охлаждении до комнатной температуры ($T = 300$ К) они диффундируют в объем катода. При комнатной температуре уменьшается пик скандия и увеличивается пик кислорода, а при рабочей температуре наоборот, пик скандия увеличивается, пик кислорода — исчезает. Это может быть объяснено миграцией поверхностных атомов кислорода на соединение скандия при комнатной температуре. С повышением температуры

происходит сегрегация атомов бария из объема катода на его поверхность, а атомы кислорода мигрируют от скандия под слой атомов бария. Резервом испаряющегося с поверхности бария и кислорода является объемная активная масса катода. Высокая плотность импрегнированной активной массы в сравнении со слоем оксидов стронция и бария и безынерционность формирования и ухода монослоя бария в обоих типах катодов — оксидного и скандатного — указывают на объемный характер перемещения атомов бария. Эксперименты однозначно подтверждают наличие моноатомной пленки бария на вольфраме и молибдене при рабочей температуре и диффузию атомов бария в объем катода. В отличие от оксидного катода, при комнатной температуре на поверхности скандатного катода барий отсутствует полностью, что объясняет устойчивость активированного катода к кратковременным воздействиям атмосферы.

Вольфрам-ториевый катод

Аналогичные закономерности наблюдали при исследовании элементного состава поверхности катода из торированного вольфрама, содержащего 1.5 вес. % тория, методом рассеяния ионов низких энергий. При нагреве катода до рабочей температуры поверхность обогащается атомами тория, диффундирующими обратно в объем при охлаждении катода. В экспериментах с вольфрам-ториевым катодом в составе поверхности кислород не наблюдали. Работа выхода чистого тория $e\varphi_{\text{Th}} = 3.4$ эВ, работа выхода вольфрама $e\varphi_{\text{W}} = 4.52$ эВ, торированного вольфрама $e\varphi_{\text{Th-W}} = 2.6-2.8$ эВ. Это подтверждает, что именно вследствие возникновения на поверхности катода монослоя тория происходит уменьшению работы выхода торированного вольфрама.

Эксперименты с разными типами катодов позволяют предполагать, что активирование катода и формирование моноатомной пленки на поверхности есть процесс создания, во-первых, твердого раствора матрицы с активирующей примесью нужной концентрации и, во-вторых, условий обратимой сегрегации активирующих атомов на поверхности при изменении температуры. Вольфрам-ториевый катод не содержит пор и обеспечивает образование ториевой моноатомной пленки на поверхности посредством обратимой объемной диффузии в зависимости от температуры по решетке вольфрама.

Импрегнированные катоды изготавливают с целью обеспечения величины проводимости, сравнимой с проводимостью металлов, при большом токе с помощью устранения пористости

активной массы. Изменения состава поверхности происходят практически одновременно с изменениями температуры катодов. Отдельные измерения миграции тория по поверхности вольфрама при комнатной температуре показали расплывание резкого края ступеньки напыленного тория в ширину со скоростью меньше 1 мкм за сутки, что дополнительно подтверждает объемно-диффузионный характер образования монослойной пленки тория на вольфраме.

По аналогии можно считать, что в импрегнированных катодах с плотной структурой и в пористых оксидных катодах температурные изменения состава поверхности происходят преимущественно вследствие обратимой объемной диффузии с сегрегацией моноатомного слоя на поверхности при нагреве и с растворением сегрегированных атомов в объем при охлаждении катода до комнатной температуры.

Карбидные катоды

В качестве высокотемпературных эмиттеров используют карбиды — соединения тугоплавких металлов с углеродом, например ZrC, TaC, UC. Их формируют на поверхностях металлов в виде покрытий, а также используют объемные образцы карбидных соединений. Эмиссионные свойства карбидного соединения зависят от вида металлов составе, способа изготовления и предварительной термообработки. Механизм работы карбидов в качестве эмиттеров изучен мало [38]. Физический механизм эмиссии в общем виде имеет два варианта: поверхностный и объемный. Для уточнения варианта механизма работы карбидного катода нами была поставлена задача определения элементного состава поверхности на примере катода из карбида тантала при комнатной температуре и при температурах выше 2500 К.

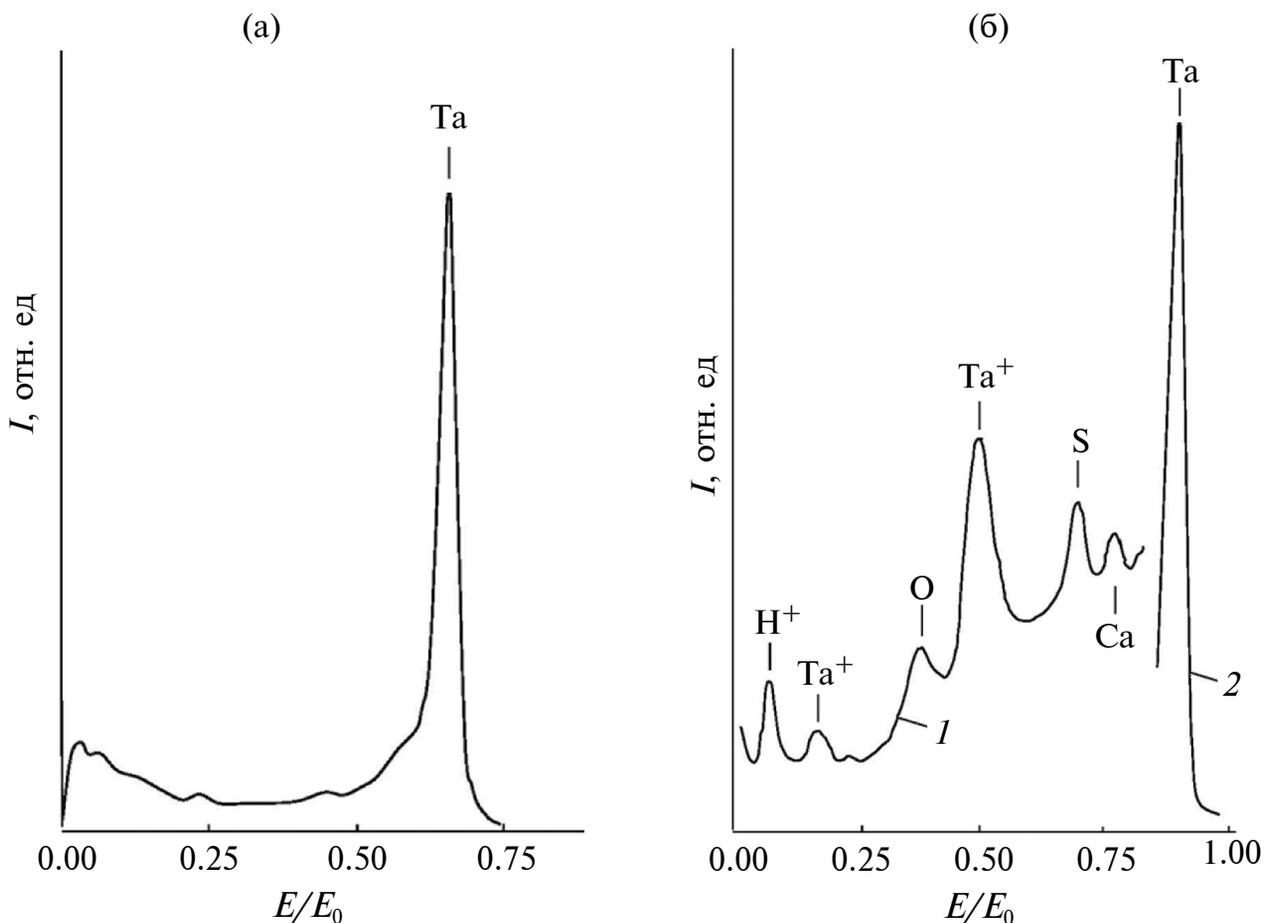


Рис. 3. Спектры рассеянных поверхностью эмиттера из карбида тантала ионов Ne^+ и ионов отдачи при бомбардировке поверхности ионами неона Ne^+ с энергией $E_0 = 2$ кэВ, при угле падения $\alpha = 20^\circ$; углах рассеяния и $\theta = 120^\circ$ (а) и отдачи $\chi = 40^\circ$ (б). На рис. 3б для удобства сравнения кривая 1 увеличена в пять раз, кривая 2 уменьшена в два раза.

На оже-спектрах наблюдали стабильные пики металла и углерода, отношение величин которых соответствовала атомным концентрациям. Химическое соединение TaC имеет широкую область гомогенности, которая составляет 41.5–49.5 ат. % углерода, что отвечает соединениям $TaC_{0.73}$ — $TaC_{0.96}$. Пик углерода с энергией 272 эВ в оже-спектре отображается в двух разных формах, характеризующих адсорбированный углерод и атомы C, находящиеся в сильной химической связи. Характерная форма пика углерода в оже-спектре на нарастающем склоне указывает на зарядовую связь атомов углерода с соседними атомами, что подтверждает карбидную связь с танталом. Так как глубина выхода оже-электронов больше размера элементарной ячейки решетки карбида, то кристаллографическую ориентацию поверхности этим методом выяснить не удастся.

В спектре рассеянных ионов неона (рис. 3а) наблюдали только пик тантала. Большая разница в размерах атомов углерода и металла усложняет выяснение дипольно-ориентационных эффектов. Пик тантала может быть обусловлен свободными атомами или повернутыми диполями Ta–C. Потенциальный рельеф поверхности более неравномерен в сравнении с пленочными катодами, что способствует повышению неравномерности адсорбционных свойств поверхности.

Для обнаружения легких элементов в первом монослое поверхности был разработан и применен метод спектроскопии атомов отдачи. В спектрах рассеяния (рис. 3а, 3б) хорошо выделяется только пик рассеяния от тантала. В спектре атомов отдачи (рис. 3б) большой пик положительных ионов отдачи углерода C^+ также указывает на связанность углерода в решетке. В рамках настоящей работы с помощью опытов с кристаллами щелочно-галогенидных соединений установлено, что атомы отдачи вылетают с поверхности в том зарядовом состоянии, в котором они находятся в кристаллической решетке до взаимодействия с первичным ионом.

Регистрация спектров рассеяния на поверхности карбида тантала показала, что изменения соотношения величин пиков рассеянных ионов от тантала и выбитых ионов отдачи углерода указывают на некоторое относительное увеличение поверхностной концентрации атомов тантала на поверхности при нагреве кристалла. Совместное применение методов атомов отдачи и рассеяния ионов для изучения карбида тантала позволило получить спектр всех элементов на поверхности, включая водород (рис. 3б). Поверхность содержит примеси серы, кальция, кислорода, и даже водорода. Выход указанных элементов

в виде ионов указывает на их хемосорбированное состояние на поверхности или в состояниях отдельных атомов или их групп, не образовавших химических связей с атомами поверхности образца. Важно, что все обнаруженные элементы действуют на эмиссионные свойства негативно, повышают потенциальный порог вылета электронов на поверхности. По изменениям пиков углерода и тантала в спектрах рассеянных ионов обнаружено заметное повышение концентрации тантала на поверхности с температурой, что также указывает на пленочный механизм работы катода. Изменения зарядового состояния атомов металла (химическая связь с C в объеме и дипольная хемосорбция на поверхности) указывают на уменьшение работы выхода из-за образования электроположительного дипольного слоя, возникающего, вероятнее всего, за счет поворотов положений связей C–Ta. Однако более важным являются сведения о наличии отравляющих адсорбированных элементов на поверхности карбида тантала, очищенного в соответствии с технологическими требованиями.

ВЫВОДЫ

Проведены экспериментальные исследования состава внешних монослоев термоэмиттеров: оксидного, скандатного, торированного вольфрамового и карбидных катодов.

Установлено, что поверхности оксидного, скандатного и вольфрам-ториевого катодов при рабочих температурах содержат монокристаллическую пленку активного материала (барий, торий), которая формируется на поверхности эмиттера при нагреве до рабочей температуры и растворяется в объеме при снижении температуры до комнатной.

Показано, что на поверхности карбида тантала при температурах выше 2500 К содержатся чужеродные атомы (кислород, хлор, сера), подавляющие эмиссионную способность эмиттера.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Черепин В.Т., Васильев М.А.* Методы и приборы для анализа поверхностей материалов. Киев: Наукова думка, 1982. 399 с.
2. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б.* Электрон-

- ная спектроскопия. / Ред. Боровский И.: Мир, 1971. 493 с.
3. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. / Ред. Раховский В.: Мир, 1981. 467 с.
 4. *Протопопов О.Д., Полонский Б.А.* // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология производство и оборудование. 1986. Вып. 9. С. 84.
 5. *Волков С.С., Шевченко Н.П.* Физико-аналитические методы диагностики элементного состава и структуры материалов. Рязань: РВАИ, 2008. 311 с.
 6. *Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н.* Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
 7. *Киселев А.Б.* Металлооксидные катоды электронных приборов. М.: Изд-во МФТИ, 2002. 240 с.
 8. Технология СБИС. Книга 1. / Ред. Зи : Мир, 1986. 404 с.
 9. *Шука А.А.* Нанoeлектроника. М.: Лаборатория знаний, 2019. 342 с.
 10. *Черепин В.Т.* Ионный зонд. Киев: Наукова думка, 1981. 321 с.
 11. *Протопопов О.Д.* // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология производство и оборудование. 1985. Вып. 10. С. 74.
 12. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.: Мир, 1987. 600 с.
 13. *Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Атомиздат, 1985. 192 с.
 14. *Шунне Г.Н.* Вопросы электронных и ионных эмиссий (виды эмиссий). Учебное пособие. / Ред. Овсянникова Н.П. Рязань: РГРТА, 2006. 84 с.
 15. *Binning G., Rohrer Y.* // IBMJ. Res. Develop. 1986. V. 30. № 4. P. 355.
 16. *Вольф Е.Л.* Принципы электронной туннельной спектроскопии. Киев: Наукова думка, 1990. 454 с.
 17. *Андронов А.Н., Пронина Н.А.* Изучение структуры поверхности методом дифракции медленных электронов (ДМЭ): Учебное пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1997. 45 с.
 18. *Волков С.С., Денисов А.Г., Кратенко В.И., Сенькин И.Ф., Толстогузов А.Б., Протопопов О.Д., Шагмуратов Г.И.* // Электронная промышленность. 1990. № 10. С. 13.
 19. *Волков С.С., Гутенко В.Т., Дмитревский Ю.Е., Толстогузов А.Б., Трухин В.В.* // Электронная промышленность. 1987. Вып. 5 (163). С. 42.
 20. *Аристархова А.А., Волков С.С., Гутенко В.Т., Дмитревский Ю.Е., Карманов О.Н., Кратенко В.И., Ляпин В.М., Протопопов О.Д., Сергеев Н.Н.* // Приборы и техн. экспер. 1993. № 1. С. 217.
 21. *Аристархова А.А., Волков С.С., Тимашев М.Ю.* // Приборы и техн. эксперим. 1994. № 2. С. 91.
 22. *Aristarkhova A.A., Volkov S.S., Gutenko V.T., Dmitrevsky Yu.Ye., Karmanov O.N., Kratenko V.I., Lyapin V.M., Protopopov O.D., Sergeev N.N.* // IET. 1993. V. 36. № 1. P. 158.
 23. *Аристархова А.А., Волков С.С., Дмитревский Ю.Е., Исаева Т.Н.* // Поверхность. 1994. № 4. С. 66.
 24. *Волков С.С., Денисов А.Г., Кратенко В.И., Сенькин И.Ф., Толстогузов А.Б., Протопопов О.Д., Шагмуратов Г.И.* // Электронная промышленность. 1990. № 10. С. 13.
 25. *Tolstogousov A.B., Kitaeva T.I., Volkov S.S.* // Microchimica Acta. 1994. V. 114/115. P. 505.
 26. *Volkov S.S., Doroshina N.V., Sergachev A.A., Tolstogousov A.B., Fetisov S.A.* // IET. 1993. V. 36. № 5. P. 793.
 27. *Никонов Б.П.* Оксидный катод. М.: Энергия, 1979. 240 с.
 28. *Zalm P.* // Adv. Termionic Electron Phys. 1968. V. 25. P. 211.
 29. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. Учебное руководство. / Ред. Гусев А.: Наука, 1978. 791 с.
 30. *Блейкмор Дж.* Физика твердого тела. / Ред. Андрианов Д.Г., Фистуль В.: Мир, 1988. 608 с.
 31. *Никонов Б.П.* // Известия АН СССР. Сер. физическая. 1971. Т. 35. Вып. 2. С. 270.
 32. *Капустин В.И., Ли И.П.* Теория, электронная структура и физикохимия материалов катодов СВЧ приборов. М.: ИНФРА-М, 2020. 370 с.
 33. *Мойжес Б.Я.* Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука, 1968. 480 с.
 34. *Мак Лин Д.* Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.
 35. *Волков С.С., Толстогузов А.Б.* // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология и организация пр-ва и оборудование. 1981. Вып. 15. С. 79.
 36. *Haas G.A., Shih A., Thomas R.E.* // Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. № 2. P. 293.
 37. *Shih A., Haas G.A.* // Appl. Surf. Sci. 1979. V. 2. № 2. P. 293.
 38. *Кульварская Б.С.* // Атомная энергия. 1966. Т. 21. Вып. 25. С. 368.

Analysis of the Surface of Thermomitters by Ion and Electron Beams

S. S. Volkov^{1,*}, T. I. Kitaeva^{2,**}, S. V. Nikolin³

¹*Federal State Educational Institution of Higher Education “Ryazan Guards Higher Airborne Order of Suvorov twice Red Banner Command School named after Army General V.F. Margelov”, Ryazan, 390007 Russia*

²*AO “Plant of non-ferrous metals and alloys”, Ryazan, 390014 Russia*

³*AO “Plasma”, Ryazan, 390014 Russia*

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

***e-mail: kitaeva_46@mail.ru*

The temperature dependences of the composition of the outer monolayers of the surface of Thermomitters: oxide, scandate, thoriated tungsten and carbide cathodes have been studied by methods of scattering of low-energy ions, recoil atoms, auger spectroscopy and secondary ion mass spectroscopy. It has been established that the surfaces of oxide, scandate and tungsten-thorium cathodes at operating temperatures contain a monoatomic film of active material (barium, thorium), which forms on the surface of the emitter when heated to operating temperature and dissolves in volume when the temperature drops to room temperature. As a result of activation, free barium accumulates in the volume of oxide crystals. It is shown that there is a slight increase in tantalum on the surface of tantalum carbide and contains foreign electronegative adatoms (oxygen, chlorine, and sulfur) that cannot be removed at temperatures of 2500 K.

Keywords: monolayer, surface, cathode, oxide, ion scattering, auger spectroscopy.

УДК 539.213:539.26

ОБРАЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕФОРМИРОВАННОГО АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{87}Ni_6Nd_7$

© 2024 г. П. А. Ужакин^{a,*}, В. В. Чиркова^a, Н. А. Волков^a, Г. Е. Абросимова^{a,**}

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

*email: uzhakin@issp.ac.ru

**email: gea@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Методом рентгенографии исследовано влияние пластической деформации на образование нанокристаллической структуры в аморфном сплаве $Al_{87}Ni_6Nd_7$. Исследование показало, что предварительная деформация аморфного сплава способствует ускорению процесса кристаллизации аморфной фазы и может приводить к образованию нанокристаллов меньшего размера по сравнению с термической обработкой. Размер нанокристаллов и их количество зависят от условий обработки аморфной фазы: при использовании предварительной деформации размер нанокристаллов, образующихся при отжиге, меньше, чем в недеформированном образце, а доля нанокристаллов немного больше. В образцах, подвергнутых предварительной деформации прокаткой формируется градиентная структура: доля нанокристаллов уменьшается по мере удаления от поверхности в глубину образца. Размер нанокристаллов при изменении расстояния от поверхности меняется незначительно. Результаты показывают, что предварительная пластическая деформация может быть эффективным методом получения нанокристаллической структуры с различной долей и размером нанокристаллов в аморфной фазе, что важно для создания высокофункциональных материалов с выдающимися физико-химическими свойствами. Полученные результаты существенно расширяют имеющиеся представления о механизмах образования нанокристаллов в аморфной фазе при внешних воздействиях.

Ключевые слова: металлические стекла, пластическая деформация, кристаллизация, нанокристаллы, рентгенография, свободный объем, аморфная фаза, градиентная структура.

DOI: 10.31857/S1028096024100139, **EDN:** SGWNJF

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов базируется на исследовании процессов, происходящих при формировании той или иной структуры, и изучении корреляции “структура–свойства”. Поскольку большинство свойств материалов существенно зависят от их структуры, формирование материалов со структурой определенного типа позволяет получать материалы с требуемым комплексом физических свойств. Особый интерес в этом отношении вызывают нанокристаллические материалы, образующиеся при кристаллизации аморфных сплавов. Свойства этих материалов отличаются от свойств и аморфных сплавов, и от

традиционных кристаллических материалов того же состава [1–3]. Характеристики структуры — локализация и размер нанокристаллов, доля нанокристаллов, морфология, фазовый состав и другие — зависят от химического состава сплава и условий внешних воздействий (длительности и температуры нагрева или отжига, вида, степени и скорости деформации и др.) [4, 5]. В свою очередь, структурные параметры определяют физические свойства материала. Образование нанокристаллов в аморфной фазе может приводить к кардинальному изменению свойств. При исследовании группы ферромагнитных аморфных сплавов на основе железа было установлено, что

с изменением структуры при отжиге магнитные свойства меняются очень немонотонно, а степень изменения свойств зависит от состава сплава [6]. Следует отметить, что ферромагнитные сплавы с комбинированной аморфно-нанокристаллической структурой обладают очень высокими гистерезисными свойствами; их начальная проницаемость и коэрцитивная сила могут составлять 10^6 и 0.5 А/м соответственно. Одним из таких примеров может служить сплав $Fe_{74}Si_{13}B_9Cu_1Nb_3$ (получивший название Finemet) [7, 8]. Ряд сплавов основе железа, содержащих Zr, Hf, Nb [9], имеют значения индукции насыщения выше 1.5 Тл, т.е. близкие к значениям индукции насыщения высококремнистых электротехнических сталей, а также эффективную проницаемость при 1 кГц выше 3×10^4 [10]. При образовании аморфно-нанокристаллической структуры заметно меняются и механические свойства материала. Например, при образовании нанокристаллов в аморфных сплавах на основе алюминия повышается микротвердость [11], причем зависимость микротвердости от размера нанокристаллов не соответствует закону Петча–Холла [12, 13]; в аморфно-нанокристаллических материалах наблюдается обратная зависимость Петча–Холла.

Эти и другие изменения свойств материалов при изменении структуры указывают на возможность разработки принципов создания новых материалов путем формирования морфологии определенного вида. Одним из примеров целенаправленного воздействия на структуру может служить работа [14], авторы которой показали, что при определенных условиях обработки можно получить аморфный сплав с кристаллической структурой на поверхности образца или кристаллический образец с аморфной поверхностью, что, естественно, сказывается на свойствах материала. Проведение термообработки в вакууме или специальной атмосфере в ряде случаев позволяет менять элементный состав приповерхностного слоя [15], способствуя изменению его фазового состава в процессе кристаллизации или образованию в приповерхностной области слоистой структуры, состоящей из кристаллических и аморфных областей [16]. Образование такой структуры обусловлено разным химическим составом этих областей и, как следствие, разной термической стабильностью.

Описанные выше изменения структуры в разных местах образца были получены при применении термообработки. Проведение отжига в вакууме или какой-то определенной атмосфере позволяет менять состав приповерхностной области, что и приводит к изменению химического со-

става и термической стабильности этих областей, а также фазового состава, размера и морфологии кристаллов при последующей кристаллизации. Еще одним способом создания нанокристаллической структуры на базе аморфных сплавов является пластическая деформация, особенно широко используемая в последнее время [17–19]. Применяемых способов деформирования довольно много, в их число входят прокатка, кручение под высоким давлением, барическая обработка, экструзия и др. Деформация в аморфных сплавах имеет ряд особенностей, при температурах ниже температуры стеклования деформация является сильно локализованной и осуществляется путем распространения полос сдвига (областей локализации пластической деформации), а основная часть аморфной матрицы остается недеформированной. Структура полос сдвига отличается от структуры аморфной матрицы [19–23], полосы имеют более низкую плотность [21, 24], в них значительно быстрее осуществляются процессы диффузионного массопереноса [25, 26], в полосах сдвига и их окрестностях начинаются процессы образования нанокристаллов [27]. Характер деформации в образцах зависит от способа деформирования. Так при использовании метода кручения под высоким давлением степень деформации меняется по радиусу образца: центральная часть является практически недеформированной, а наибольшая степень деформации оказывается на периферии. При барической обработке условия деформации являются квазигидростатическими, при прокатке степень деформации меняется по глубине образца, наиболее деформированными являются приповерхностные области. В последнем случае можно ожидать, что при кристаллизации структура приповерхностных и внутренних частей образца будет различаться. В настоящей работе исследовали начальные стадии кристаллизации аморфного сплава системы Al–Ni–Nd, относящегося к группе легких аморфных сплавов. Следует отметить, что сплавы на основе алюминия группы Al–*TM*–*RE*, (*TM* — Fe или Ni, *RE* — редкоземельные элементы La, Gd, Y и др.) вызывают большой интерес [28–30] в связи с их выдающимися прочностными характеристиками (предел текучести достигает 1.6 ГПа), а базовый компонент (Al) и аморфные сплавы на его основе имеют сравнительно невысокий модуль Юнга [31, 32] и сравнительно легко деформируются.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Аморфный сплав $Al_{87}Ni_6Nd_7$ был получен в виде ленты скоростной закалкой расплава по одновалковой схеме. Толщина ленты состав-

ляла около 20 мкм. Образцы аморфной ленты подвергали пластической деформации методом холодной многократной прокатки. Число проходов при деформировании менялось от 20 до 120, степень деформации рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_1}{h_0} 100\%, \quad (1)$$

где h_0 и h_1 — толщина образцов до и после деформации соответственно.

Деформированные и исходные образцы одновременно подвергали изотермическому отжигу. Температуру отжига определяли с учетом полученных ранее данных об условиях кристаллизации аморфного сплава $Al_{87}Ni_6Nd_7$ [33]. При термообработке образцы находились в кварцевой ампуле, которую помещали в печь, заранее разогретую до заданной температуры. Охлаждение образцов осуществляли на воздухе. Структуру исходных, деформированных и отожженных образцов исследовали методом рентгенографии. Для того чтобы можно было проводить сравнительное изучение структуры расположенных на разной глубине слоев образца, рентгеновские съемки проводили с использованием разного излучения: CuK_α (длина волны 1.541 Å) и CoK_α (длина волны 1.789 Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, исследование структуры проводили с использованием рентгеновского излучения с разной длиной волны, что позволяло изучать расположенные на разной глубине слои образца. Для анализа были рассчитаны значения глубины проникновения используемого излучения в аморфный сплав. Как известно, закон ослабления интенсивности рентгеновского излучения, падающего на образец (рис. 1), определяется известной формулой:

$$I = I_0 \exp(-\mu t), \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность падающего на образец рентгеновского излучения; μ — коэффициент

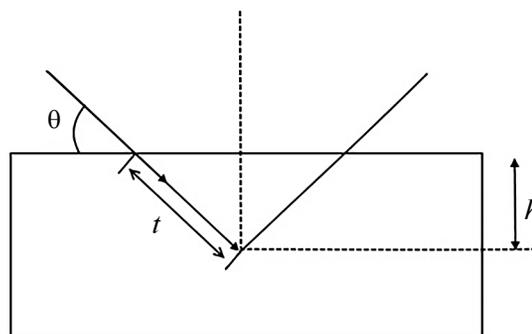


Рис. 1. К расчету глубины проникновения рентгеновских лучей: θ — дифракционный угол; t — расстояние, которое проходят лучи в образце; h — глубина проникновения.

поглощения рентгеновского излучения образцом; t — расстояние, которое проходит излучение в образце.

Глубина проникновения h рентгеновских лучей (при ослаблении в e раз) составляет:

$$h = t \sin \theta, \quad (3)$$

где θ — угол падения первичного рентгеновского пучка на образец.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения глубины проникновения излучения в образец h при различных углах падения рентгеновских лучей θ для двух используемых излучений.

Видно, что глубина проникновения рентгеновского излучения с разной длиной волны может заметно различаться. Толщина h реально анализируемого слоя при использовании CuK_α -излучения больше, чем при использовании CoK_α -излучения.

Таким образом, при использовании более “мягкого” излучения (CoK_α), полученная информация в большей степени касается приповерхностных слоев образца, чем при использовании более “жесткого” излучения (CuK_α).

Таблица 1. Глубина проникновения рентгеновского излучения для исследуемого сплава при различных углах падения рентгеновских лучей θ

Состав сплава	Рентгеновское излучение	Глубина проникновения, мкм				
		15°	30°	45°	60°	90°
$Al_{87}Ni_6Nd_7$	CoK_α	5.93	11.45	16.03	19.83	22.99
	CuK_α	8.77	16.95	23.73	29.36	33.90

После закалки и после предварительной деформации образцы были аморфными, на соответствующих рентгенограммах не было признаков кристаллической фазы. На рис. 2а, 2б представлены рентгенограммы сплавов, отожженных при температуре 180°C в течение одного часа, соответственно, исходный (недеформированный) образец и образец с предварительной деформацией (степень деформации 50%). Рентгенограммы получены с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, температура отжига соответствовала началу кристаллизации аморфной фазы.

Кристаллизация аморфных сплавов системы Al-TM-RE обычно начинается с образования нанокристаллов чистого алюминия. Поскольку на начальной стадии кристаллизации образцы содержат аморфную и кристаллическую фазу, для оценки доли и размеров нанокристаллов проводили разделение перекрывающихся максимумов (кривые 3–5 на рис. 2а, 2б). Размер кристаллов определялся по ширине дифракционной линии 4 по известной формуле Селякова–Шеррера. Было установлено, что в недеформированном образце средний размер нанокристаллов составляет 28 нм, а в деформированном образце он заметно меньше и составляет 23 нм. Доля нанокристаллов в деформированном образце немного больше (в 1.3 раза), чем в образце, не подвергнувшись предварительной деформации.

Как отмечено выше, при прокатке большей деформации подвергаются слои образца, лежащие ближе к поверхности. Поэтому для исследования структуры с менее глубоких (приповерхностных) слоев образца необходимо использовать более

“мягкое” излучение (с меньшей глубиной проникновения). На рис. 3 представлена рентгенограмма деформированного образца, полученная с использованием излучения $\text{CoK}\alpha$. Оценка показала, что доля кристаллов в приповерхностных слоях образца ($\text{CoK}\alpha$ -излучение) в 1.8 раз больше, чем в более глубоких ($\text{CuK}\alpha$ -излучение); средний размер нанокристаллов в приповерхностных слоях образца составляет 24 нм.

В приповерхностной области образцов (с более деформированной структурой) следует ожидать большее количество участков пониженной плотности, в которых облегчены процессы диффузионного массопереноса, способствующие кристаллизации. В результате в приповерхностных областях деформированных образцов при последующей термообработке может образовываться большая доля кристаллической фазы и нанокристаллы меньшего размера, чем в недеформированном образце, что и наблюдали экспериментально.

Таким образом, при прокатке большей деформации подвергаются близкие к поверхности слои образца, что вызывает более значительные изменения структуры аморфной фазы и, в результате, большую концентрацию свободного объема. Эти изменения способствуют ускорению процессов кристаллизации, вследствие чего в образце формируется структура, в которой доля кристаллической фазы и размер нанокристаллов меняются от поверхности вглубь образца.

В результате проведенных исследований было установлено следующее. После термообработки размер формирующихся нанокристаллов в пред-

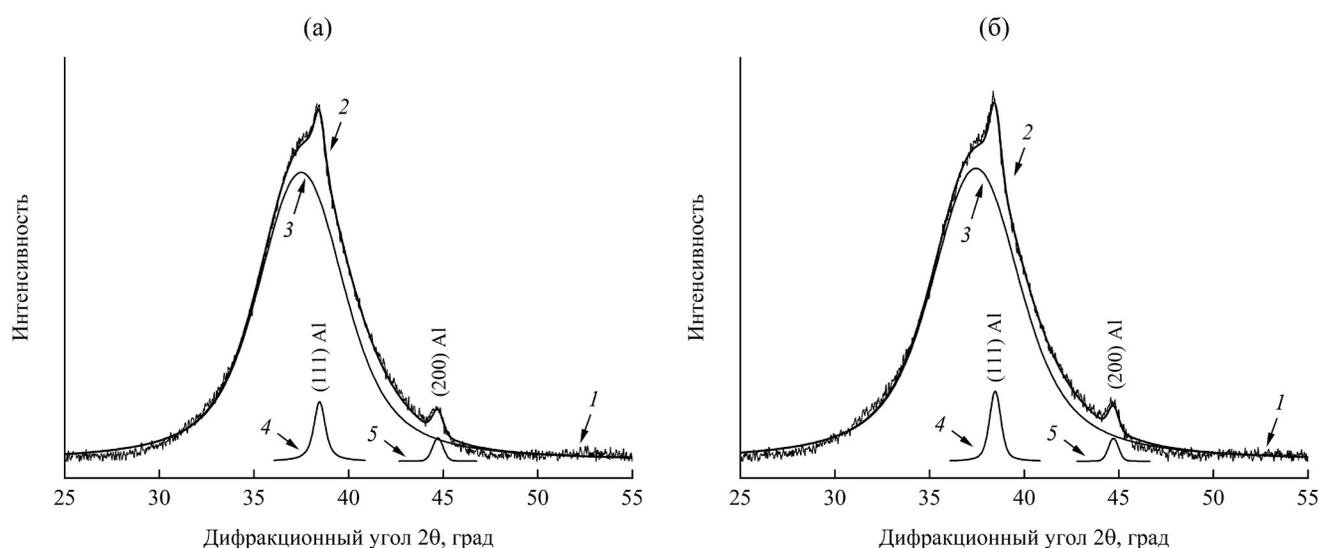


Рис. 2. Рентгенограммы отожженных сплавов, полученные с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения: а) – недеформированный образец; б) – деформированный образец; 1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная кривая; 3 – расщепление от аморфной фазы; 4, 5 – отражение от кристаллов алюминия (111) и (200) соответственно.

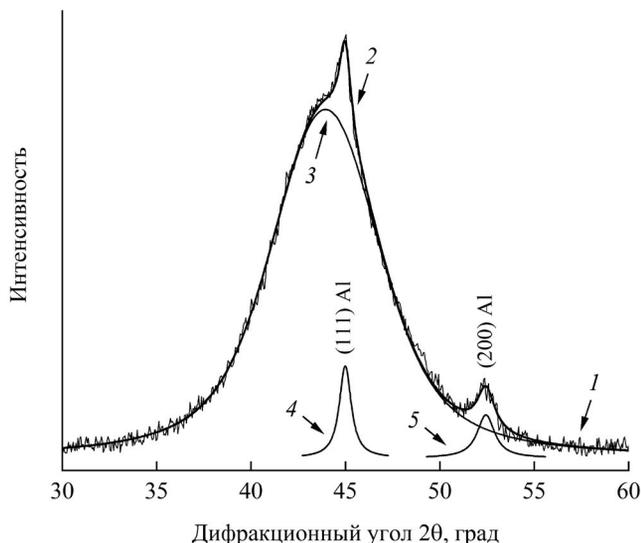


Рис. 3. Рентгенограмма отожженного предварительно деформированного сплава, полученная с использованием CoK_α -излучения: 1 — экспериментальная кривая; 2 — суммарная кривая; 3 — рассеяние от аморфной фазы; 4, 5 — отражение от кристаллов алюминия (111) и (200) соответственно.

варительно деформированном образце меньше, чем в недеформированном. Количество нанокристаллов в предварительно деформированном образце больше, чем в образце, не подвергавшемся предварительной деформации. Количество нанокристаллов, образующихся в приповерхностной области образца, больше, чем в более глубоко расположенном слое, т.е. происходит формирование градиентной структуры. Размер нанокристаллов в зависимости от расстояния от поверхности образца меняется незначительно.

Результаты, связанные с различием размера нанокристаллов и их количеством в случаях термообработки предварительно деформированных образцов и образцов, не подвергавшихся деформации, согласуются с известными данными, полученными для других сплавов [34–36]. Полученные данные об изменении структуры по глубине образца в определенной степени коррелируют с результатами работ [14–16], в которых исследовали изменения структуры при термических воздействиях. В отличие от указанных исследований [14–16] в настоящей работе изменения структуры происходят благодаря деформации. Прокатка способствует формированию такой аморфно-кристаллической структуры, в которой доля нанокристаллов уменьшается по направлению от поверхности к глубине образца, т.е. к образованию градиентной структуры. Получение такой структуры в аморфных сплавах разного состава открывает пути создания материалов с разными свойствами, например, ферромагнитных мате-

риалов с разной константой магнитострикции в приповерхностных областях и в центральной части образцов, с ярко выраженной частотной зависимостью электросопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано образование нанокристаллов в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_6\text{Nd}_7$ при деформационной обработке. Показано, что размер нанокристаллов и доля нанокристаллической фазы зависят от условий обработки аморфной фазы: размер нанокристаллов в предварительно деформированном образце меньше, чем в недеформированном. В образцах, подвергнутых предварительной деформации прокаткой формируется градиентная структура: доля нанокристаллов уменьшается по мере удаления от поверхности в глубину образца. Размер нанокристаллов при изменении расстояния от поверхности образца меняется незначительно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы настоящей работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashby M.F., Greer A.* // *Scr. Mater.* 2004. V. 54. № 3. P. 321.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.051>
2. *Herzer G.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 294. № 2. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.020>
3. *Krasovskii M.* // *Mater. Lett.* 2019. V. 239. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.090>
4. *Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A.* // *Mater. Lett.* 2016. V. 183. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
5. *Aronin A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 715. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305>
6. *Cremashi V., Arcondo B., Sirkin H., Vazquez M., Asenjo F., Garcia J.M., Abrosimova G., Aronin A.* // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 9. P. 1936.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0279>
7. *Gutzow I., Toshev S.*, The Kinetics of Nucleation and the Formation of Glass Ceramics. // *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses.* / Ed. Hench L.L., Frieman S.W. American Ceramic Society, 1971. P. 10.
8. *Ohta M., Yoshizawa Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 6. P. 062517.
<https://doi.org/10.1063/1.2769956>
9. *Suzuki K., Makino A., Kataoka N., Inoue A., Masumoto T.* // *Mater. Trans. JIM.* 1991. V. 32. № 1. P. 93.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.93>
10. *Makino A., Inoue A., Masumoto T.* // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. № 5. P. 985.
[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00226-X](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00226-X)

11. Greer A.L. // Mater. Sci. Eng. A 2001. V. 304–306. P. 68. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01449-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01449-0)
12. Hall E.O. // Proc. Phys. Soc. London Sect. B. 1951. V. 64. P. 747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>
13. Petch N.J. // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25.
14. Аронин А.С., Иванов С.А., Якушин А.Е. // ФТТ 1991. V. 33. № 9. P. 2527.
15. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Zver'kova I.I., Lang D., Luck R. // J. Non-Cryst. Solids 1996. V. 208. № 1–2. P. 139. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00505-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00505-4)
16. Aronin A.S. // Nanostr. Mater. 1997. V. 8. № 2. P. 171. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00008-1)
17. Ubyivovk E.V., Boltynjuk E.V., Gunderov D.V., Churakova A.A., Kilmametov A.R., Valiev R.Z. // Mater. Lett. 2017. V. 209. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.028>
18. Hebert R.J., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 1428. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.134>
19. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. // Scr. Mater. 2005. V. 53. № 7. P. 823. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.004>
20. Maaß R., Samwer K., Arnold W., Volkert C.A. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 17. P. 171902. <https://doi.org/10.1063/1.4900791>
21. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
22. Şopu D., Scudino S., Bian X.L., Gammer C., Eckert J. // Scr. Mater. 2020. V. 178. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.006>
23. Wilde G., Rösner H. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 25. P. 251904. <https://doi.org/10.1063/1.3602315>
24. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
25. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
26. Hassanpour A., Vaidya M., Divinski S.V., Wilde G. // Acta Mater. 2021. V. 209. P. 116785. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116785>
27. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2013. V. 74. № 4. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
28. Anghelus A., Avetand-Fenoel M.-N., Cordier C., Taillard R. // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.102>
29. Du S.Z., Li C.C., Pang S.Y., Leng J.F., Geng H.R. // Mater. Des. 2013. V. 47. P. 358. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.002>
30. Rizzi P., Battezzati P. // J. Non-Cryst. Solids 2004. V. 344. № 1–2. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2004.07.022>
31. Бабищев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М., Бродов М.Е., Быстров М.В., Виноградов Б.В., Винокурова Л.И., Гельмак Э.Б., Генне А.П., Григорьев И.С., Гуртовой К.Г., Егоров В.С., Елецкий А.В., Зарембо Л.К., Иванов В.Ю., Иващицева В.Л., Изнатьев В.В. и др. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
32. Бойчишин Д., Ковбуз М., Герцик О., Носенко В., Котур Б. // ФТТ 2013. V. 55. № 2. С. 209. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/914>
33. Ужакин П.А., Чиркова В.В., Волков Н.А., Абросимова Г.Е. // ФТТ 2024. Т. 66. № 1. С. 8. <https://journals.ioffe.ru/articles/56928>
34. Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A. // Mater. Lett. 2016. V. 183. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
35. Abrosimova G., Gunderov D., Postnova E., Aronin A. // Materials 2023. V. 16. № 3. P. 1321. <https://doi.org/10.3390/ma16031321>
36. Abrosimova G., Chirkova V., Volkov N., Straumal B., Aronin A. // Coatings 2024. V. 14. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.3390/coatings14010116>

The Gradient Structure Formation upon Crystallization of Deformed Al₈₇Ni₆Nd₇ Amorphous Alloy

P. A. Uzhakin^{1,*}, V. V. Chirkova¹, N. A. Volkov¹, G. E. Abrosimova^{1,**}

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*email: uzhakin@issp.ac.ru

**email: gea@issp.ac.ru

The influence of plastic deformation on the formation of nanocrystals in the Al₈₇Ni₆Nd₇ amorphous alloy was studied using X-ray diffraction analysis. It has been shown that deformation accelerates the crystallization of the amorphous phase and can lead to the formation of smaller nanocrystals compared to heat treatment. The size of nanocrystals and their number depend on the treatment conditions of the amorphous phase: when preliminary deformation is used, the size of nanocrystals formed during annealing is smaller than in an undeformed sample. In samples subjected to preliminary deformation by rolling, a gradient structure is formed: the proportion of nanocrystals decreases with distance from the surface into the depth of the sample. The size of nanocrystals changes slightly with changing distance from the sample surface. The results show that preliminary plastic deformation can be an effective method to obtain a nanocrystalline structure with different fraction and sizes of nanocrystals in the amorphous phase. This is important for the creation of highly functional materials with outstanding physicochemical properties. The results obtained significantly expand the existing understanding of the mechanisms of formation of nanocrystals in the amorphous phase under external influences.

Keywords: metallic glasses, plastic deformation, crystallization, nanocrystals, X-ray diffraction, free volume, amorphous phase, and gradient structure.

УДК 536.425:539.213.1

О КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ И КОНТАКТНОЙ СТОРОН ЛЕНТ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ

© 2024 г. М. С. Коновалов^{а, *}, В. И. Ладьянов^а, М. И. Мокрушина^а, А. А. Суслов^а,
А. И. Шиляев^а, С. А. Терешкина^а, В. Б. Иванов^а

^аНаучный центр металлургической физики и материаловедения Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail maksim.kov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 23.02.2024 г.

Принята к публикации 23.02.2024 г.

Рассмотрены различия между кинетикой кристаллизации свободной и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ при 400°C. В результате рентгенофазового анализа обнаружено, что на контактной стороне уже при отжиге в течение 5 мин образуются кристаллы на основе α -Fe. В случае свободной стороны рефлексы, относящиеся к кристаллам α -Fe, удается зафиксировать только после отжига в течение 30 мин. Относительное содержание кристаллической фазы определяли по данным рентгенодифракционных исследований при использовании связи между интегральной интенсивностью рефлекса анализируемой фазы и ее объемной долей. Рассмотрены возможные причины обнаруженных различий в кристаллизации. Показано, что кристаллизация в приповерхностных слоях как контактной, так и свободной стороны ленты проходит в две стадии (изотропный рост имеющихся зародышей при снижающейся скорости зарождения кристаллов и замедленный анизотропный рост уже образовавшихся кристаллов). Первая стадия удовлетворительно описывается в рамках термодинамического формализма Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, а для второй кинетическое уравнение применять неправомерно.

Ключевые слова: структура, аморфная лента, сплав $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$, кинетика кристаллизации, уравнение Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, отжиг, контактная поверхность, свободная поверхность, доля кристаллической фазы.

DOI: 10.31857/S1028096024100149, EDN: SGVMYC

ВВЕДЕНИЕ

Ленты аморфных сплавов на основе железа представляют большой интерес в связи с возможностью их широкого технологического применения [1, 2]. Это обусловлено тем, что подобные сплавы характеризуются уникальным сочетанием магнитных свойств и механических характеристик [3, 4]. Среди широкого разнообразия аморфных сплавов на основе Fe особенный интерес вызывает металлическое стекло $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ [3, 5, 6]. В частности, это обусловлено его высокой тер-

мической стабильностью. В [3] показано, что при длительном низкотемпературном отжиге (при 240°C в течение 6 ч) ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в объеме остаются аморфными, а в приповерхностных слоях образуются нанокристаллы. На свободной и контактной (прилегающей к диску-холодильнику при закалке из расплава) сторонах ленты формируются кристаллы разных фаз, а именно на свободной (неконтактной) поверхности образуются кристаллы боридов вследствие ее обогащения бором [3].

В связи с тем, что обнаруженные в [3] структурные различия поверхностных и приповерхностных слоев лент могут быть использованы для формирования материалов со специальными свойствами, целесообразна задача исследования кинетики структурно-фазовых превращений в аморфном сплаве $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ при отжиге во всем интервале температур снятия напряжений (200–400°C). При описании кинетики кристаллизации лент для прогнозирования их структурного состояния при термообработке необходимо также учитывать состояние исходного аморфного материала. В частности, в [7] показано, что на поверхности ленты аморфного сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ существуют структурные элементы, которые можно рассматривать как зародыши кристаллизации. Такое их расположение термодинамически более выгодно, чем если бы они появлялись в объеме материала.

В настоящее время распространены две модели кинетики кристаллизации, происходящей в твердом теле [8, 9]: первая из них выражена уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (ДМАК), а вторая — эмпирическая автокаталитическая модель Шестака–Берггрена. Эти модели связаны между собой [9, 10]. Для описания кинетики изотермической кристаллизации аморфных сплавов, в частности на основе железа, наиболее популярен подход на основе уравнения ДМАК [2, 8]. Однако для его применения имеется ряд ограничений [8, 11]. В частности, в [11] отмечено, что с помощью уравнения ДМАК можно правильно предсказать долю закристаллизованной фазы только в случае, когда количество растущих зародышей в наблюдаемом объеме велико. Авторы [8] указывают, что уравнение ДМАК справедливо, только если зародыши образуются беспорядочно во всей аморфной фазе (отсутствует локализация зародышей кристаллической фазы в каких-либо участках наблюдаемого объема образца).

В связи с этим можно предположить, что вследствие обнаруженных [3] особенностей кристаллизации аморфного сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ для описания ее кинетики, применяя термодинамический формализм ДМАК, необходимо отдельно определить показатели степени Аврами и кинетические коэффициенты для свободной и контактной сторон, что и было целью настоящей работы.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный слиток $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$ получали сплавлением карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 ТУ 6-09-05808009-262-92, никеля мар-

ки Н-1 ГОСТ 849-97, бора аморфного марки Б-99Б ТУ 1-92-154-90, кремния технического марки Кр00 ГОСТ 2169-69 в вакуумной печи при 1600°C в атмосфере очищенного гелия после предварительного вакуумирования до 10^{-2} Па.

Ленты для исследований получали методом спиннингования расплава на вращающемся медном диске в проточной атмосфере аргона при использовании установки для быстрой закалки, подробно описанной в [12]. Изотермическое выдерживание расплава перед разливкой осуществляли при 1450°C в течение 20 мин. Применяли корундовые тигли с щелевидным соплом. Скорость вращения медного закалочного диска диаметром 300 мм составляла 2000 об./мин. Толщина полученной ленты 25 ± 1.5 мкм.

Химический состав лент контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием установки Spectroflame Module S, которая обеспечивает высокие стабильность и воспроизводимость результатов анализа в широком диапазоне определяемых концентраций элементов [13, 14].

Процессы кристаллизации в исходной ленте аморфного сплава в интервале температур 50–700°C исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Perkin Elmer Diamond DSC со скоростью нагрева 10°C/мин. Методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6 изучали кинетику кристаллизации в приповерхностных слоях свободной и контактной сторон ленты аморфного сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$, отожженной при температуре 400°C в течение 5, 15, 30, 60, 120, 180 и 300 мин. Поскольку необходимо было определить структурно-фазовый состав только поверхностных и приповерхностных слоев ленты, было использовано монохроматическое рентгеновское $CuK\alpha$ -излучение (графитовый монохроматор). В этом случае расчетный слой половинного поглощения для железа составляет 3 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДСК при нагреве образцов исходной аморфной ленты были зафиксированы три стадии кристаллизации, начинающиеся при 530, 560 и 620°C (рис. 1). В соответствии с литературными данными [15] известно, что при непрерывном нагреве на первой стадии кристаллизации лент таких аморфных сплавов (в данном случае после достижения 530°C) выделяются кристаллы α -Fe(Si) и метастабильного тетрагонального бориды Fe_3B . На второй стадии (после 560°C)

происходит реакция с образованием кристаллов α -Fe(Si) и стабильного борида Fe_2B при сохранении Fe_3B . На третьей стадии (после 620°C) Fe_3B распадается на α -Fe и Fe_2B .

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствовали о том, что приповерхностные слои контактной и свободной сторон образцов исходной ленты аморфные (рис. 2, 3). Дифрактограммы образцов после отжига при 400°C (на 130°C ниже температуры начала первой предварительной стадии кристаллизации в соответствии с данными ДСК при непрерывном нагреве) в течение различного времени также представлены на рис. 2 (контактная сторона) и рис. 3 (свободная сторона).

Из рис. 2 видно, что на контактной стороне уже при отжиге в течение 5 мин в аморфной матрице формируются кристаллы ОЦК-фазы на основе железа. На дифрактограмме свободной стороны подобные рефлексы, относящиеся к кристаллам α -Fe, удается зафиксировать только после отжига в течение 30 мин (рис. 3). Увеличение времени выдерживания при 400°C вплоть до 300 мин не обеспечивает полную кристаллизацию контактной и свободной сторон ленты. Так, дифрактограммы всех образцов (рис. 2, 3) свидетельствуют о наличии либо только аморфной фазы, либо о совместном присутствии кристаллов на основе α -Fe и аморфной фазы.

Для определения содержания кристаллической фазы в аморфной структуре лент можно

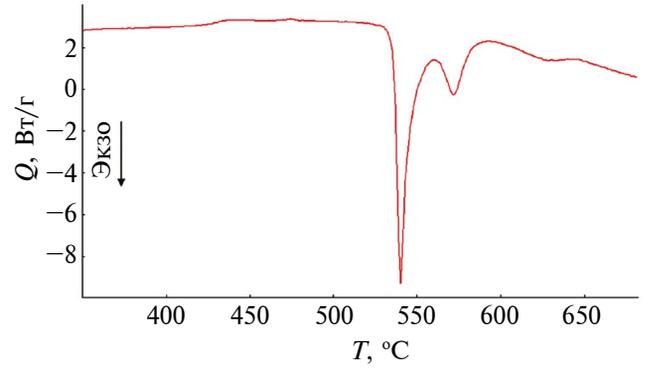


Рис. 1. Кривая ДСК исходной ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

использовать экспериментально измеренные интегральные интенсивности рассеяния рентгеновского излучения с применением эталонов исследуемых сплавов либо без них. К эталонным методам можно отнести применение градуировочных графиков (сравнительный анализ рентгеновских дифрактограмм образцов с неизвестным содержанием кристаллов и с известной долей кристаллической фазы), а также использование формулы Хуанга [16]:

$$V_{\text{cr}} = \frac{I_{\text{cr}}}{I_{\text{cr}} + \alpha I_{\text{am}}}, \quad (1)$$

где V_{cr} — объемная доля кристаллической фазы, I_{cr} и I_{am} — интегральные интенсивности отраже-

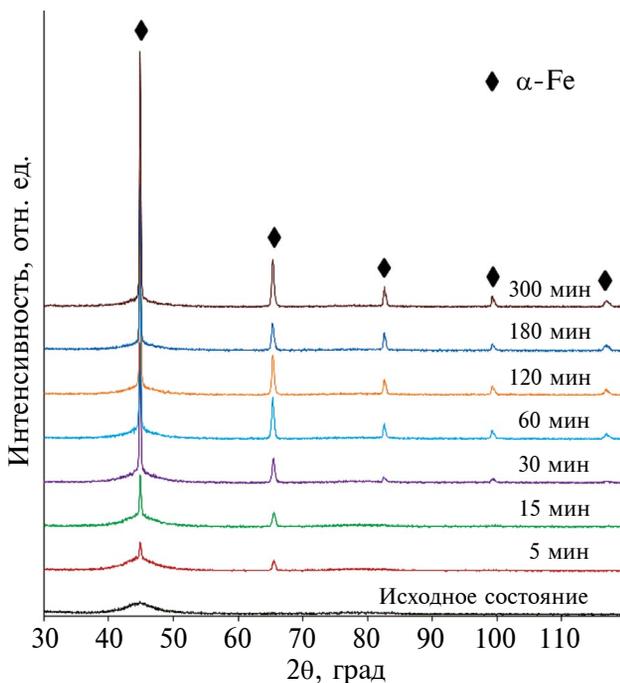


Рис. 2. Дифрактограммы контактной стороны образцов ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

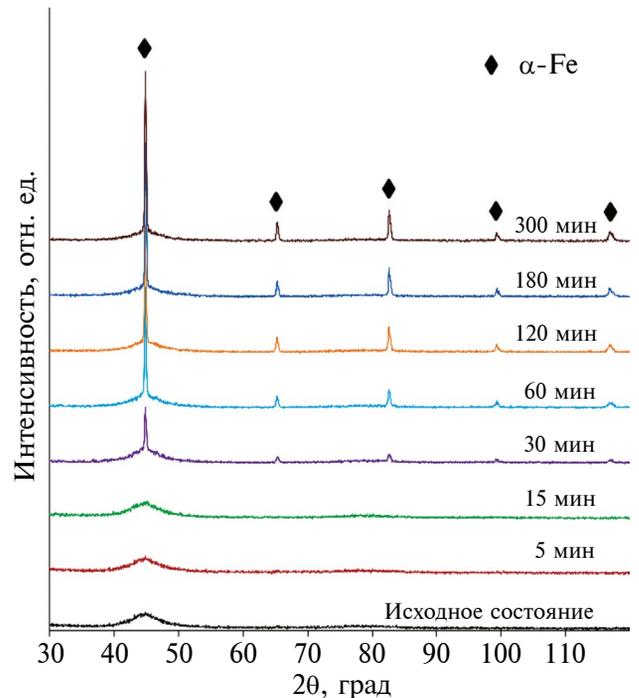


Рис. 3. Дифрактограммы свободной стороны образцов ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

ний от кристаллической и аморфной фаз (в исследуемом угловом интервале) соответственно, α — параметр Хуанга. Значения параметра α могут сильно отличаться в разных системах [16]. Отсутствует достоверная информация о его величине для сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

К безэталонным методам определения доли кристаллической фазы в частично закристаллизованных образцах аморфных сплавов можно отнести применение специальных программных продуктов, таких как, например, TOPAS 4.2 [17]. В нем для расчета доли кристаллической фазы определяют вклады интенсивностей кристаллической и аморфной частей образца. В работе кристаллическую фазу α -Fe моделировали методом Ритвелда, а профиль аморфной составляющей задавали функцией псевдо-Войта. В результате проведения анализа полученных рентгеновских дифрактограмм при помощи программы TOPAS 4.2 была определена концентрация кристаллической фазы в области контактной и свободной сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в зависимости от времени отжига при 400°C (рис. 4). Каждое значение на гистограмме является результатом усреднения по 20–30 измерениям. Наблюдается различная кинетика кристаллизации поверхностных и приповерхностных слоев контактной и свободной сторон лент аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в процессе отжига при температуре 400°C .

В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что на контактной стороне ленты кристаллизация начинается раньше, чем на свободной, а не наоборот. Это можно объяснить тем, что на контактной стороне исходной ленты может находиться некоторое количество зародышей кристаллитов [7], которые не удается обнаружить методом рентгеновской дифракции из-за их малого количества и чрезвычайно высокой дисперсности. Преимущественное появление такой кристаллической составляющей именно на контактной стороне вызвано совместным влиянием технологических и физических факторов. Один заключается в ухудшении условий теплоотвода между расплавом и диском-охлаждильником в локальных областях поверхности вследствие образования воздушных каверн [18–21]. Другой же обусловлен суперпозицией тепловых потоков при получении ленты [22]. На рис. 5 схематично изображены кривые временной зависимости температуры слоев расплава на диске при спиннинговании [22]. Из рисунка следует, что на каждой стороне ленты в приповерхностных слоях одинаковой толщины имеются условия для распространения фронта кристаллизации в интервале от времени t_c достижения на поверхности температуры кристал-

лизации T_c до времени t_g достижения на границе соседнего слоя температуры стеклования T_g . При определенных условиях интервал времени между t_g и t_c , в течение которого возможен рост кристаллитов, для контактной стороны может оказаться больше, чем для свободной. Иными словами, при одинаковых скоростях распространения фронта кристаллизации от обеих сторон ленты глубина прорастания кристаллитов с поверхности в объем от контактной стороны может быть больше, чем от свободной стороны.

Для оценки границ применимости термодинамического формализма ДМАК к полученным

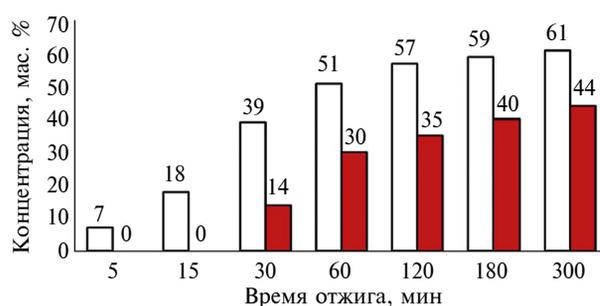


Рис. 4. Содержание кристаллической фазы в области контактной (пустые гистограммы) и свободной (закрашенные гистограммы) сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в зависимости от времени отжига при 400°C .

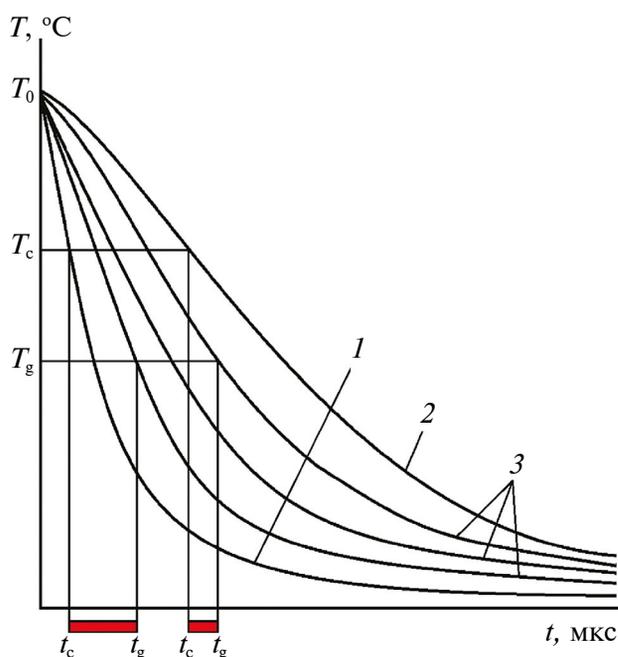


Рис. 5. Временная зависимость температуры разных слоев расплава при контакте с охлаждающим диском при спиннинговании: 1 — охлаждение контактной стороны; 2 — свободной стороны; 3 — промежуточных слоев.

экспериментальным данным о зарождении и росте кристаллитов (рис. 4) в первую очередь было проведено двойное логарифмирование уравнения ДМАК [8]:

$$V_{cr} = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (2)$$

где K — кинетический коэффициент, зависящий от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, n — показатель степени Авраами, характеризующий природу зарождения и роста кристаллов, t — время, за которое сформировалась доля кристаллической фазы V_{cr} .

Построенные для контактной и свободной сторон ленты кинетические анаморфозы второго порядка процесса, где оси ординат соответствует $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$, а абсцисс — $\ln(t)$, представлены на рис. 6 (кривые 1 и 2 соответственно).

Аппроксимация полученных зависимостей $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$ линейным соотношением показывает их неудовлетворительный характер, а именно достоверность аппроксимации R^2 для значений, относящихся к контактной стороне, составила 0.8920, а относящихся к свободной — 0.8768. На графиках зависимости $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$ обеих сторон ленты можно выделить по два участка, каждый из которых удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой линии (рис. 7). Вычисленное значение n для контактной стороны в промежутке времени отжига от 5 до 30 мин составило 1.06 ($R^2 = 0.990$), а от 60 до 300 мин — 0.17 ($R^2 = 0.958$). Величина n для свободной стороны в интервалах 30–60 и 60–600 мин составила 1.24 ($R^2 = 1$) и 0.31 ($R^2 = 0.992$) соответственно.

По данным [23] значения n , близкие к единице (в рассматриваемом случае 1.06 и 1.24), свидетельствуют о том, что при 400°C кристаллизация происходит в основном за счет роста уже имеющихся зародышей в виде игл и пластинок конечной длины. Скорость зарождения кристаллов снижается в результате уменьшения количества уже существующих (скрытых) зародышей. В процессе роста кристаллитов в окружающей их аморфной матрице нарастает неоднородность содержания химических элементов. В результате достижения критических количеств и размеров кристаллов дальнейшее образование новых центров кристаллизации практически прекращается, а рост уже имеющихся кристаллитов значительно замедляется и становится анизотропным. В этот момент начинается вторая стадия кристаллизации, которая в соответствии с рис. 7 характеризуется чрезвычайно низкими значениями n (0.17

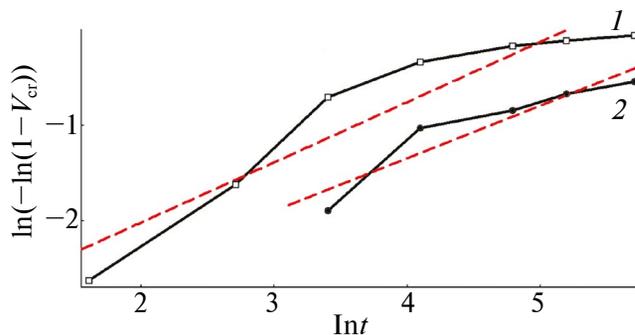


Рис. 6. Зависимости $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$, построенные для контактной (1) и свободной (2) сторон ленты сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$.

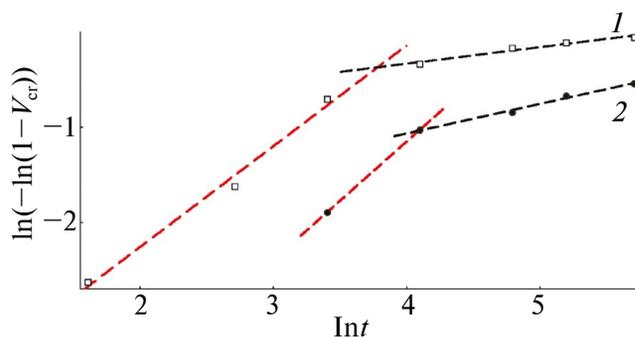


Рис. 7. Анализ зависимостей $\ln(-\ln(1 - V_{cr}))$ от $\ln(t)$, построенных для контактной (1) и свободной (2) сторон ленты сплава $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$.

и 0.31) для контактной и свободной сторон ленты. Образовавшиеся на первой стадии кристаллиты на основе α -Fe, которые в силу высокой дисперсности и малого количества не фиксировались в результате рентгеноструктурного анализа, при более длительном отжиге увеличиваются в размере. В результате наблюдается повышение интегральной интенсивности отражений кристаллической фазы на дифрактограммах (рис. 2, 3). Таким образом, вторая стадия кристаллизации представляет собой замедленный анизотропный рост уже существующих кристаллитов, который определяется локальной концентрационной неоднородностью химических элементов в окружающей аморфной матрице. Оцененные при помощи программы TOPAS 4.2 размеры формирующихся кристаллитов в зависимости от длительности отжига при температуре 400°C (рис. 8) свидетельствуют о том, что скорость роста кристаллитов замедляется после отжига в течение 30 мин (на контактной стороне) и 60 мин (на свободной стороне).

Таким образом, исходя из условий вывода уравнения ДМАК [8] следует, что использование термодинамического формализма ДМАК для

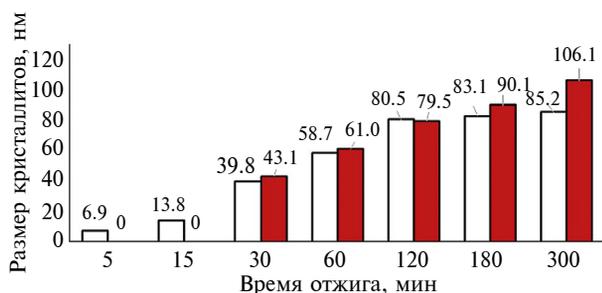


Рис. 8. Размер кристаллитов в области контактной (пустые гистограммы) и свободной (закрашенные гистограммы) сторон ленты сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в зависимости от времени отжига при 400°C .

описания кинетики кристаллизации на второй стадии для обеих сторон лент, строго говоря, неправомерно. Размеры кристаллитов с обеих сторон ленты при отжиге от 30 до 120 мин сопоставимы. Однако их количество на свободной стороне меньше (в силу описанных выше структурных особенностей имеет место запаздывание кристаллизации). Также в слоях вблизи свободной стороны существует избыточный свободный объем [3], поэтому имеются энергетические предпосылки к получению в приповерхностных слоях со свободной стороны ленты кристаллитов большего размера, чем в области контактной стороны. В результате в приповерхностных слоях контактной стороны ленты после отжига при 400°C в течение 5 ч доля кристаллической фазы в 1.4 раз больше по сравнению со свободной стороной, а характерный размер кристаллитов меньше в 0.8 раз.

ВЫВОДЫ

Установлено, что кристаллизация в приповерхностных слоях как свободной, так и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ в процессе отжига при температуре 400°C происходит в две стадии. Первая стадия удовлетворительно описывается в рамках термодинамического формализма Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, а для второй такое согласие отсутствует.

В процессе отжига при 400°C кристаллизация в приповерхностных слоях свободной и контактной сторон ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ происходит неодинаково. Различия выражены в доле образующейся кристаллической составляющей и характерных размерах кристаллитов. В области контактной стороны ленты уже после 5 мин отжига при 400°C появляются кристаллиты, выявляемые рентгеновской дифракцией, в то время как в области свободной стороны ленты такие кристаллиты формируются только после 15 мин отжига.

Показано, что на протяжении всего времени отжига (до 5 ч) при температуре 400°C в приповерхностных слоях с контактной стороны ленты доля кристаллической фазы больше, чем со свободной стороны.

Установлено, что после отжига образцов при 400°C в течение 30–120 мин наблюдаемые на обеих сторонах ленты кристаллиты имеют сопоставимые размеры. Однако в процессе дальнейшего отжига при данной температуре характерный размер кристаллитов в приповерхностных слоях свободной стороны ленты становится больше, чем в области контактной стороны, примерно в 1.4 раза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Поверхность и новые материалы” УдмФИЦ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peixoto E.B., Mendonça E.C., Mercena S.G., Jesus A.C.B., Barbosa C.C.S., Meneses C.T., Duque J.G.S., Silva R.A.G. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 1275. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.062>
2. Wang X., Pang J., Guo L.Y., Ma H.J., Kim K.B., Wang W.M. // *Thermochimica Acta.* 2018. V. 661. P. 67. <http://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.004>
3. Бетехин В.И., Бутенко П.Н., Кадомцев А.Г., Корсуков В.Е., Корсукова М.М., Обидов Б.А., Толочко О.В. // *Физика твердого тела.* 2007. Т. 49. Вып. 12. С. 2118.
4. Чубраева Л.И., Андреев Е.Н., Волков Д.А., Орлов А.Р., Тимофеев С.С., Шишлаков В.Ф. // *Перспективные материалы.* 2010. № 9. С. 63.
5. Skulkina N.A., Ivanov O.A., Stepanova E.A., Shubina L.N., Kuznetsov P.A., Mzeeva A.K. // *Phys. Proc.* 2016. V. 82. P. 69. <http://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.05.013>
6. Пустовалов Е.В., Захаров Н.Д., Плотников В.С., Грудин Б.Н. // *Физика металлов и металловедение.* 2004. Т. 97. № 6. С. 91.
7. Спивак Л.В., Лунегов И.В. // *Вестн. Пермского ун-та. Сер. Физика.* 2013. № 2 (24). С. 33.
8. Svoboda R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 15. P. 7862. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.026>
9. Arshad M.A., Maaroufi A. // *J. Non-Crystalline Solids.* 2015. V. 413. P. 53. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.01.012>

10. Кутьин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В., Балужева К.В. // Неорганич. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1101.
<http://doi.org/10.1134/S0002337X19080050>
11. Todinov M.T. // Acta Materialia. 2000. V. 48. № 17. P. 4217.
[http://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00280-9](http://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00280-9)
12. Усатюк И.И., Новохатский И.А., Каверин Ю.Ф. // Металлы. 1994. № 2. С. 127.
13. Шишалова Г.В., Кулакова М.А., Варлашова Е.Е. // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 2. С. 186.
14. Пупышев А.А., Данилова Д.А. // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2–3. С. 131.
15. Харламов Д.Н., Волков В.А., Ладьянов В.И., Дьяконов Б.П. // Металлы. 2002. № 2. С. 111.
16. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 417.
17. DIFFRACplus: TOPAS.Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
18. Волков В.А., Пахомов С.В., Ладьянов В.И., Кулагин А.В. // Расплавы. 1997. № 5. С. 88.
19. Золотарев С.Н., Шумаков А.Н. // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 64. № 2. С. 349.
20. Volkov V.A., Suslov A.A. // Russ. Metallurgy (Metally). 2008. № 5. P. 434.
<http://doi.org/10.1134/S0036029508050121>
21. Суслов А.А., Ладьянов В.И. // Металлы. 2016. № 6. С. 21.
22. Волков В.А., Ладьянов В.И., Цепелев В.С. // Металлы. 1998. № 6. С. 37.
23. Репников Н.И., Груднев С.А., Бирюков А.В., Лебедев Ю.П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 4. С. 266.

On the Kinetics of Crystallization of the Free and Contact Sides of $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ Amorphous Alloy Ribbons at Low-Temperature Annealing

M. S. Konovalov^{1,*}, V. I. Lad'yanov¹, M. I. Mokrushina¹, A. A. Suslov¹, A. I. Shilyaev¹,
S. A. Tereshkina¹, V. B. Ivanov¹

¹Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science
of Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch RAS, Izhevsk, 426067 Russia

*e-mail: maksim.kov@mail.ru

The differences between the kinetics of crystallization of the free and contact sides of the ribbon of the amorphous $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy at 400°C were considered. As a result of X-ray phase analysis, it was found that crystals based on α -Fe were formed on the contact side even after annealing for 5 min. In the case of the free side, reflections related to α -Fe crystals could be detected on the free side only after annealing for 30 min. The relative content of the crystalline phase was determined from X-ray diffraction data using the relationship between the integral intensity of the reflection of the analyzed phase and its volume fraction. Possible reasons for the observed differences in crystallization were considered. Crystallization in the near-surface layers of both the contact and free sides of the ribbon was shown to occur in two stages (isotropic growth of existing nuclei at a decreasing rate of crystal nucleation and slow anisotropic growth of already formed crystals). The first stage was satisfactorily described within the framework of the Johnson–Mel–Avrami–Kolmogorov thermodynamic formalism, but for the second stage it was unlawful to apply the kinetic equation.

Keywords: structure, amorphous ribbon, $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy, crystallization kinetics, Johnson–Mel–Avrami–Kolmogorov equation, X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry, annealing, contact surface, free surface, crystalline phase fraction.

УДК 53.08

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ НА ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

© 2024 г. М. В. Авдеев^{a, b, *}, Т. В. Тропин^a, В. В. Садилов^a

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141980 Россия

*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 14.06.2024 г.

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Гибридные перовскитные материалы на основе металлоорганических структур привлекают большое внимание, так как позволяют достичь достаточно высокой конверсии солнечного излучения в фототок при сравнительной простоте производства. Представлен модельный анализ возможности экспериментального детектирования и характеристики слоя галогенида свинца, образующегося на границе внутреннего раздела при деградации пленки гибридного перовскитного фотовольтаика, посредством нейтронной рефлектометрии в режиме *in situ*. Из сравнения расчетных кривых зеркального отражения выделены соотношения между параметрами компонентов системы, при которых, несмотря на слабые в целом изменения кривых, удастся в той или иной мере проследить эволюцию обозначенного слоя.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, тонкие пленки, материалы для фотовольтаики, гибридные перовскитные материалы, солнечные батареи.

DOI: 10.31857/S1028096024100152, EDN: SGOYSA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной практической задачей являются исследования и разработки в области возобновляемой энергетики, в частности в развитии эффективных и экономичных солнечных батарей третьего поколения. В этой связи большое внимание привлекают органо-неорганические гибридные перовскитные материалы на основе металлоорганических структур [1–11] вида $APbX_3$ (где А — одновалентный органический или неорганический катион, а Х — анион галогена). Галогениды с кристаллической структурой, подобной природному перовскиту, позволяют достичь высокой конверсии солнечного излучения в фототок [2]. Основные представители данного класса материалов: йодоплюмбат метиламмония (МАРІ), йодоплюмбат формамидиний (FAPІ), бромоплюмбат метиламмония, бромоплюмбат цезия и их смешанных соединений. КПД таких солнечных элементов достигают ~25%, что сравнимо с лучшими образцами первого поколения солнечных элементов [3]. В сравнении с класси-

ческими фотовольтаиками данные материалы отличает простота изготовления. Вместе с тем, существенным препятствием на пути внедрения тонкопленочных солнечных элементов этого типа является их слабая долговременная устойчивость в условиях повышенной влажности и температуры. Причину этого связывают с деградацией перовскитного слоя из-за разделения фаз. Важной задачей в этой области является решение проблемы стабилизации тонких перовскитных слоев при сохранении их эффективности.

Перспективным в структурных исследованиях обозначенных систем видится применение *in situ* нейтронной рефлектометрии (НР), с помощью которой можно отслеживать эволюцию тонкопленочных солнечных элементов в различных условиях. Нейтронная рефлектометрия, благодаря высокой проникающей способности тепловых нейтронов, позволяет исследовать неразрушающим образом скрытые границы раздела в тонких пленках при изменении параметров окружающей среды. Так, НР в режиме зеркального отражения

пробовалась в [12] для получения информации о внутренней границе раздела смешанной перовскитной пленки для солнечных батарей в комнатных условиях. Использовалась классическая схема эксперимента, когда пучок нейтронов направляется из воздуха на внешнюю поверхность пленки, нанесенную на кремниевую подложку. Несмотря на предельную для данного метода толщину пленки (> 500 нм), которая используется на практике, анализ кривых зеркального отражения от внешней границы раздела позволил определить наличие тонкого слоя PbI_2 между подложкой и перовскитом и его рост в процессе деградации пленки. Ясно, что из-за большой рабочей толщины пленки такая схема эксперимента НР не позволяет проводить масштабные исследования.

В данной работе мы рассматриваем теоретически возможность реализации НР для данного вида систем в геометрии, аналогичной при изучении электрохимических границ раздела с жидким электролитом [13, 14]. В такого рода эксперименте плоский нейтронный пучок проходит через монокристаллическую кремниевую подложку (толщиной порядка 1 см), на которую нанесен тонкий (толщиной менее 100 нм) металлический слой, находящийся в контакте с перовскитом, и отражается от плоской границы раздела. Отражательная способность (квадрат модуля коэффициента зеркального отражения) измеряется как функция, зависящая от величины q_z — проекции вектора рассеяния на ось Z , перпендикулярной границе раздела сред, и используется для получения профиля плотности длины рассеяния (ПДР) ρ , вдоль оси Z . Задача эксперимента заключается в обнаружении и анализе временных изменений профиля ПДР при помещении пленки в различные температурные и влажностные условия. Формирование тонкого слоя галогенида свинца должно приводить к изменениям в начальной модуляции кривых отражения. Целью работы ставилось определение возможности оптимизации структуры подложка/металл/перовскит в отношении максимального изменения кривых зеркального отражения в экспериментах по нейтронной рефлектометрии при формировании промежуточного слоя галогенида свинца. Учитывается также фактор окисления исходной металлической пленки, т.е. наличие дополнительного оксидного слоя на ее поверхности, который находится в контакте с перовскитом. Для варьирования контрастов в системе рассматривается возможность изменения плотности длины рассеяния металлического слоя за счет использования квазиоднородных низкопериодических гетеро-

структур из металлов с большой разницей в ПДР [15]. Данный способ является альтернативным к существенно более дорогому и менее контролируемому способу варьирования контрастов за счет изотопного замещения водород/дейтерий в твердой и сильнозернистой перовскитной пленке.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Принципиальная схема эксперимента по зеркальному отражению в нейтронной рефлектометрии для границы раздела подложка/металл/оксид металла/перовскит представлена на рис. 1а. Плоский пучок нейтронов направляется на границу раздела через массивный монокристаллический блок кремния, в который он проникает через достаточно широкий торец (толщина 1–1.5 см), проходит до исследуемой границы раздела, отражается и выходит через противоположный торец кристалла. Вследствие практически перпендикулярного падения на торцы кристалла нейтроны от них не отражаются. При этом полное поглощение (падающий пучок плюс отраженный) при проходе через кристалл кремния не превышает 20%. Поверхность кремния покрыта металлической пленкой с небольшим оксидным слоем на который осаждается пленка перовскита толщиной > 100 нм. На практике для этого используется метод спин-коутинга (spin-coating). Получаемая пленка обладает высокой зернистостью. В первом приближении данный компонент рассматривается как однородная бесконечная среда.

Модельный профиль ПДР, соответствующий экспериментальной схеме, дан на рис. 1б. Задачей эксперимента ставится определение по кривой зеркального отражения $R(q_z)$ толщины и ПДР нового дополнительного слоя (предположительно PbI_2) при помещении системы во внешнюю среду с определенной температурой и влажностью. Для варьирования чувствительности здесь изменяется ПДР металлического слоя Me , представляющего собой многослойную структуру бислоев $\text{Ti}/\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ с малой толщиной бислоя (~ 1.5 нм), которую для рабочего диапазона q_z до 1 нм^{-1} можно считать однородной [15]. Использование вместо чистого Ni соединения $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ обусловлено отсутствием в нем ферромагнитного упорядочения. Использование чистого Ni приводит к дополнительному магнитному рассеянию нейтронов и усложняет эксперимент. ПДР такой квазиоднородной структуры варьируется за счет разных толщин Ti и $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ в бислое и может потенциально изменяться в диапазоне от $-1.925 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только Ti) до $8.632 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$). Поверх данной гетерострукту-

ры наносится слой Ti, окисляемый далее на воздухе с конечной толщиной оксида ~ 2.5 нм [16]. ПДР компонент гетерогенной границы раздела приведены в табл. 1.

Дальнейшее рассмотрение повторяет, по сути, подход работы [17]. Отличием является то, что варьирование контраста между компонентами осуществляется не за счет изменения ПДР компонента поверх металлического слоя (слой перовскита), а за счет изменения ПДР самого металлического слоя. Также принципиальным моментом является наличие оксидного слоя на металлической пленке; в предыдущих исследованиях этот эффект считался паразитным. На практике ультратонкие слои TiO_2 улучшают транспортные свойства слоя перовскита.

Настоящее рассмотрение проблемы необходимо для описания общей картины при появлении дополнительного небольшого слоя и определение условий, при которых данный слой может быть обнаружен с помощью НР.

Как было отмечено в [14], чувствительность кривой отражения к появлению малого слоя сложным образом зависит от абсолютных значений и разностей ПДР между слоями исходной системы. Из общих соображений ясно, что особые точки по чувствительности следует ожидать при равенстве ПДР отдельных компонент, разделенных другими компонентами.

В следующем разделе рассмотрены изменения кривой отражения для разных значений ПДР металлического слоя при появлении и росте дополнительного небольшого слоя PbI_2 поверх TiO_2 . Анализ проводится на основе сравнения модельных кривых отражения (программа Motofit в пакете IgorPro [18]). Кривые рассчитывались в диапазоне $q_z = 0.05 - 1 \text{ нм}^{-1}$ с равномерным разрешением $\Delta q_z/q_z = 0.05$. Максимальное q_z ограничивается возможностью использования квазиоднородного слоя металла, а также является типичным для *in situ* экспериментов. Межслойные шероховатости задавались на уровне 0.5 нм. Фоновое значение отражательной способности составляло 1.0×10^{-5} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемая слоистая система: Si/SiO_2 2.5 нм/Me 30 нм/ TiO_2 2.5 нм/ PbI_2 [0–5 нм]/МАРІ.

Таблица 1. ПДР компонент рассматриваемой гетерогенной границы раздела в единицах 10^{10} см^{-2}

Si	SiO_2	МАРІ	PbI_2	TiO_2	Ti	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$
2.074	4.186	0.5	1.606	2.6	-1.925	8.632

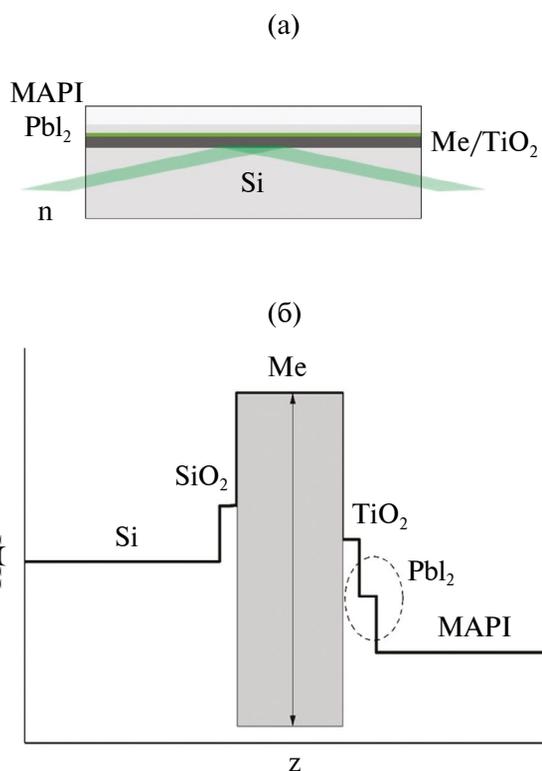


Рис. 1. Схема эксперимента по зеркальному отражению в нейтронной рефлектометрии на системе $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Me}/\text{TiO}_2/\text{PbI}_2/\text{МАРІ}$ (а) и соответствующий ему профиль ПДР с обозначениями параметров компонент (б). Под Me подразумевается квазиоднородный мультислойный $\text{Ti}/\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ с варьированием ПДР посредством изменения соотношения между толщин подслоев от Ti до $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ (табл. 1). Штриховым кружком выделен слой PbI_2 , образующийся при деградации пленки МАРІ, который необходимо обнаружить и получить его параметры (толщину и ПДР).

В качестве Me брался модельный квазиоднородный мультислой $\text{Ti}/\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ с разным соотношением толщин подслоев. ПДР эффективного слоя принимала значения: $-1.925, 2.6, 4.2, 8.632 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Толщина слоя Me выбрана максимально возможной с точки зрения качественного напыления многослойной квазиоднородной структуры (число бислоев ~ 20 , толщина бислоя 1.5 нм). Такая толщина обеспечивает ~ 5 пиков

на кривой зеркального отражения в рассматриваемом интервале q_z . Толщина слоя PbI_2 варьировалась от 0 до 5 нм и принимала значения: 0, 2.5, 5 нм. Эволюция расчетных кривых зеркального отражения для разных плотностей Me с увеличением толщины слоя PbI_2 представлена на рис. 2. В случаях $\rho_{\text{Me}} = -1.925, 2.6, 4.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2а, б, в) не наблюдается полного внешнего отражения, что снижает общую интенсивность в рассматриваемом диапазоне q_z . При этом кривые для $\rho_{\text{Me}} = -1.925 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только Ti) с ярко выраженной пиковой структурой слабо различаются при появлении и росте слоя PbI_2 (рис. 2а). Полное внешнее отражение наблюдается для $\rho_{\text{Me}} = 8.632 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (только $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$). Это повышает общую интенсивность и, так же, как и для слоя Ti , обуславливает ярко выраженную пиковую структуру кривых отражения. Однако, эффект слоя PbI_2 очень мал и не может наблюдаться в ре-

альном эксперименте из-за малой разности между кривыми (рис. 2г). При понижении ПДР слоя до $\rho_{\text{Me}} = 4.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ общая интенсивность уменьшается, но четкая пиковая структура еще сохраняется. При этом наблюдается усиление эффекта слоя PbI_2 в виде небольших сдвигов и изменений амплитуды пиков (рис. 2в). В этом случае ситуация схожа с экспериментом НР на электрохимических границах раздела с жидкими электролитами при полном дейтерировании жидких оснований [14, 19]. Понижение ПДР металлического слоя до значений, близких к ПДР подложки, $2.074 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, приводит к максимальному эффекту слоя PbI_2 (рис. 2б). Также можно говорить о хорошей чувствительности такого эксперимента к ПДР слоя PbI_2 . На рис. 3 показано изменение кривой отражения для $\rho_{\text{Me}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при варьировании плотности PbI_2 из-за возможного неоднородного высаживания. Последнее будет приводить

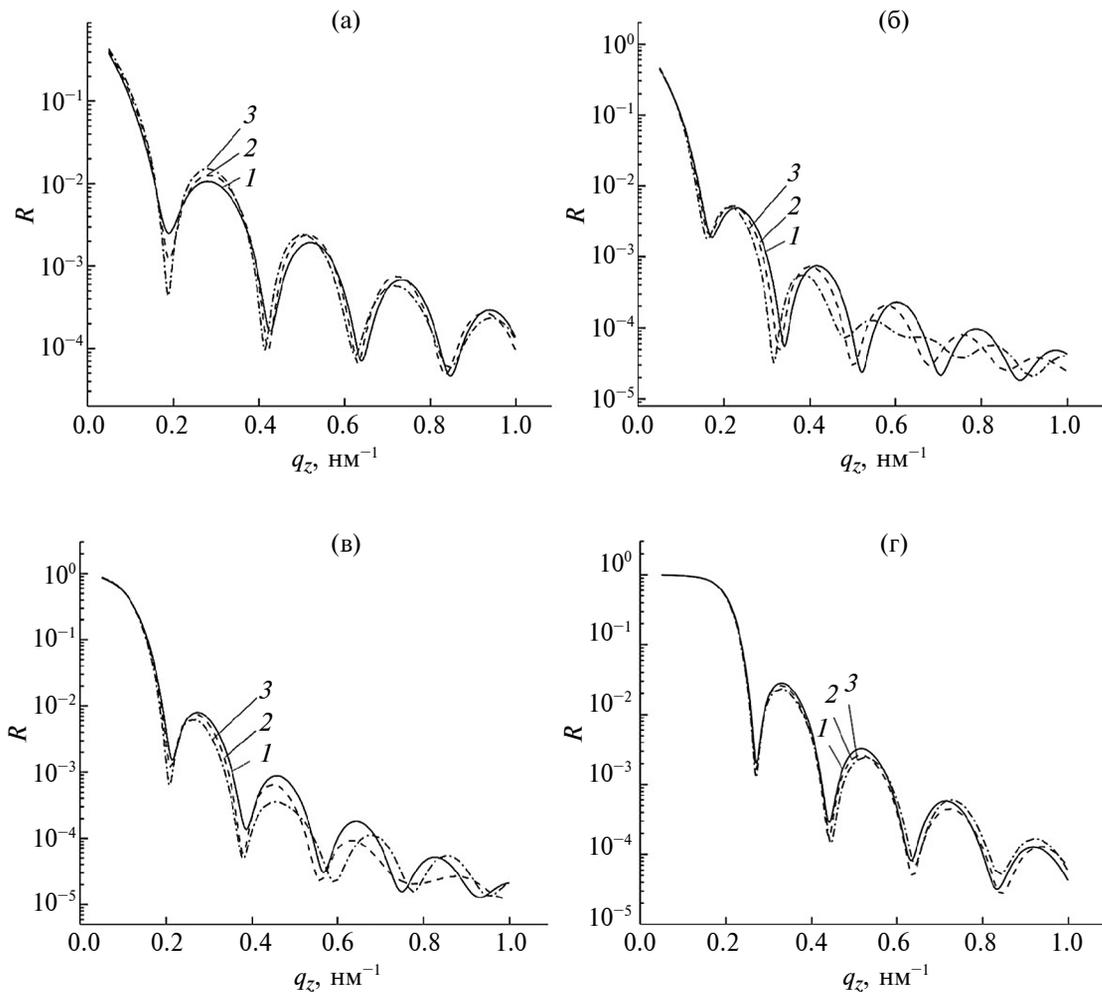


Рис. 2. Расчетные изменения кривых отражения для системы Si/SiO_2 2.5 нм/ Me 30 нм/ TiO_2 2.5 нм/ PbI_2 [0–5 нм]/МАРІ при появлении и росте слоя PbI_2 ($r = 1.606 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) для разных значений ρ_{Me} : -1.925 (а), 2.6 (б), 4.2 (в), 8.632 (г) в единицах 10^{10} см^{-2} . Обозначение кривых для разных толщин PbI_2 : 1 (сплошная линия) — 0 нм, 2 (штриховая линия) — 2.5 нм, 3 (штрихпунктирная линия) — 5 нм.

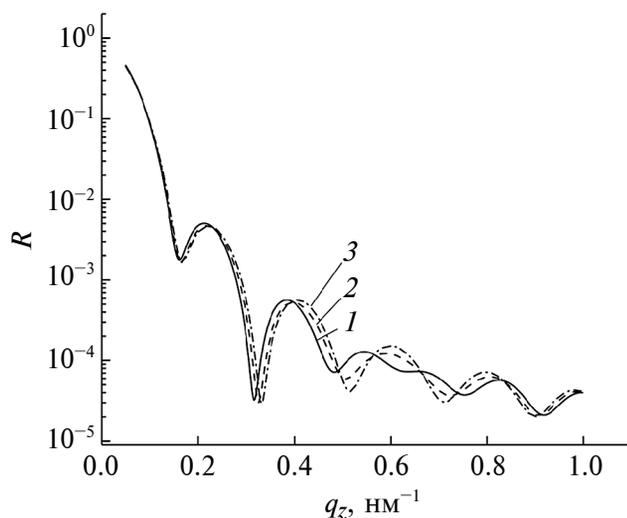


Рис. 3. Расчетные кривые отражения для системы Si/SiO₂ 2.5 нм/Me 30 нм/TiO₂ 2.5 нм/PbI₂ 5 нм/MAPbI для разной плотности слоя PbI₂. ПДР металлического слоя $\rho_{\text{Me}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Обозначение кривых для разных плотностей PbI₂: 1 (сплошная линия) — 1.606, 2 (штриховая линия) — 1.3, 3 (штрихпунктирная линия) — 1.3 в единицах 10^{10} см^{-2} .

к уменьшению ПДР по сравнению со значением в табл.1. Принимаемые значения при моделировании: 1.0, 1.3, $1.606 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Вместе с тем общая интенсивность для наилучшей ситуации в отношении эффекта слоя PbI₂ (рис. 2б) падает, а заметные изменения происходят при $q_z > 0.4$ при характерных значениях $R \sim 10^{-4}$. Данный факт требует существенно больших времен измерений и лучших фоновых условий для обеспечения статистической точности по сравнению с рис. 2в.

Таким образом, с точки зрения реального эксперимента комбинация компонент, соответствующая $\rho_{\text{Me}} = 4.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2в), лучше, так как позволяет более надежно зафиксировать образование слоя PbI₂. Однако чувствительность к изменению параметров данного слоя ограничена. Повышение чувствительности к изменению слоя PbI₂ при переходе к $\rho_{\text{Me}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2б) требует больших времен измерений, что ограничивает временное разрешение эксперимента *in situ*. Это, в свою очередь, требует организации медленной деградации пленки перовскита и образования слоя PbI₂. Чувствительность к изменению слоя PbI₂ можно повысить, переходя к дорогому дейтерированию слоя твердого перовскита, что представляет собой отдельную и непростую химическую задачу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ возможности детектирования и характеристики слоя галогенида

свинца, образующегося на границе внутреннего раздела при деградации пленки гибридного перовскитного фотовольтаика (йодоплюмбат метиламмоний), по кривой зеркального отражения в экспериментах нейтронной рефлектометрии позволяет выделить соотношения между параметрами компонентов системы, при которых, несмотря на слабые в целом изменения, удастся в той или иной мере проследить эволюцию такого слоя. Данный анализ проведен чисто с точки зрения рефлектометрии тепловых нейтронов в режиме зеркального отражения. Он позволяет наметить стратегию проведения сложного (как в отношении приготовления системы исследования, так и в отношении достижения достаточной точности) эксперимента. При всех выделенных сложностях следует однако отметить, что нейтронная рефлектометрия в данном случае является уникальным методом, позволяющим получить структурную информацию для такой глубоко скрытой границы раздела.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00281).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милчико В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др. // УФН 2016. Т. 186. № 8. С. 801.
2. Park N.-G. // Mater. Today 2015. V. 18. № 2. P. 65.
3. Park N.-G., Zhu K. // Nature Rev. 2020. V. 5. P. 333.
4. Kim J.-Y., Lee J.-W., Jug H.-S., et. al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 15. P. 7867.
5. Liu S., Guan Y., Sheng Y., et. al. // Adv. Energy Mater. 2019. V. 10. № 13. 1902492.
6. Salado M., Contreras-Bernal L., Calio L., et. al. // Mater. Chem. A 2017. V. 5. P. 10917.
7. Salado M., Calio L., Contreras-Bernal L., et. al. // Materials 2018. V. 11. P. 1073.
8. Yoo J.J., Seo G., Chua M.R., et. al. // Nature 2021. V. 590. P. 587.
9. Akbulatov A.F., Ustinova M.I., Gutsev L., et. al. // Nano Energy 2021. V. 86. 106082.
10. Akbulatov A.F., Ustinova M.I., Shilov G.V., et. al. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. P. 4362.
11. Jeong M., Choi I.W., Go E.M., et. al. // Science 2020. V. 369. P. 1615.
12. Li Y., Cui K., Xu X., Chen J., et. al. // J. Phys. Chem. C 2020. V. 124. № 28. P. 15107.

13. Owejan J.E., Owejan J.P., De Caluwe S.C., Dura J.A. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 2133.
14. Avdeev M.V., Rulev A.A., Vodnarchuk V.I., et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 424. P. 378.
15. Авдеев М.В., Гапон И.В., Меркель Д. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 46.
16. Матвеев В.А., Плешанов Н.К., Геращенко О.В., Байрамуков В.Ю. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2014. № 10. С. 34.
17. Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2018. № 7. С. 20.
18. Nelson A. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 273.
19. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E., et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287.

Optimization of Neutron Reflectometry Experiment on Thin Films of Hybrid Perovskites for Photovoltaics

M. V. Avdeev^{1,2}, T. V. Tropin¹, V. V. Sadilov¹

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²Dubna University, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia

*e-mail: avd@nf.jinr.ru

Organic-inorganic hybrid perovskite materials based on metal-organic structures are attracting much attention, as they are characterized by rather high photocurrent conversion together with comparative simple production procedure. A model analysis of the possibility to experimentally detect and characterize a lead halide layer formed at the internal interface during degradation of a hybrid perovskite photovoltaic film using *in situ* neutron reflectometry, is presented. From a comparison of the calculated specular reflection curves, the relationships between the parameters of the system components are identified, at which, despite the generally weak changes in the curves, still it is possible to trace the evolution of this layer.

Keywords: neutron reflectometry, thin films, materials for photovoltaics, hybrid perovskite materials, solar cells.