

## ХІХ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ (ВИП-2009)”

© 2010 г. В. Е. Юрасова

ХІХ Международная конференция “Взаимодействие ионов с поверхностью” проходила с 21 по 25 августа 2009 г. в пансионате РАН “Звенигородский” под Москвой. Организаторами конференции были Российская академия наук, Московский авиационный институт, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Московский инженерно-физический институт, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Российский государственный технологический университет (МАТИ). Спонсорами конференции являлись: Российский фонд фундаментальных исследований, Российская академия наук, Фонд некоммерческих программ “Династия”, Международное издательство “Elsevier”.

На конференции последовательно работало шесть секций: 1) распыление, структура поверхности, десорбция; 2) рассеяние и проникновение ионов; 3) эмиссия ионов, электронов, фотонов и рентгеновского излучения при ионной бомбардировке; 4) имплантация ионов и модификация поверхности; 5) ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах; 6) взаимодействие плазмы с поверхностью — физика и технология. В работе конференции приняли участие более 200 ученых из 22 стран (Австрии, Алжира, Белоруссии, Бельгии, Великобритании, Германии, Дании, Израиля, Индии, Италии, Канады, Казахстана, Китая, Нидерландов, Польши, России, США, Украины, Финляндии, Швеции, Южной Африки, Японии). Было представлено 220 докладов: 80 устных (из них 42 — приглашенных) и 140 стендовых. Рабочими языками конференции были русский и английский. Все устные доклады проводились на английском языке, что явилось отражением возрастающей степени кооперации российских и зарубежных научных коллективов. Наиболее интересные доклады после конференции посланы для публикации в журналы: “Известия РАН, серия физическая”, “Поверхность” и международный журнал “Vacuum” (Elsevier).

Представленные доклады продемонстрировали высокий уровень фундаментальных и прикладных исследований в области взаимодействий пучков заряженных частиц и плазмы с твердым

телом. Получены важные результаты в понимании ионно-стимулированных процессов на поверхности, представлены новые методы ионного анализа состава материалов, увеличилось число работ, направленных на создание технологий, использующих пучки заряженных частиц. Работы последних лет создали научную базу для стремительно входящих в жизнь новых технологий в прогрессивных областях науки и техники — в микро-, нано- и биотехнологиях, оптоэлектронике, ядерных, плазменных и термоядерных исследованиях и технологиях, в модификации свойств поверхности и получении новых материалов и покрытий.

Рассмотрим основные представленные результаты в той же последовательности, в которой работали секции конференции.

Большое внимание в докладах уделено проблемам модификации и анализа поверхности ионными пучками. Отмечалось, что с ростом значимости наноструктурных материалов в различных областях науки и техники, увеличивается потребность в химическом и молекулярном анализе с субмикронным разрешением. Этого достигают при использовании масс-спектрометрических методов, которые позволяют исследовать адсорбированные молекулы. Однако уменьшение размеров объектов — проблема для масс-спектрометрии, так как исследуемый объем оказывается слишком малым, чтобы дать начало полезному сигналу. В дополнение к этому возникают сложности создания узких сфокусированных ионных и лазерных пучков. Во вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) недавно появились два способа обойти эти проблемы и увеличить полезный молекулярный сигнал. Это достигается прежде всего использованием для облучения кластерных ионов (например,  $Au_n^+$ ,  $Vi_n^+$ ) и фуллеренов  $C_{60}^+$ , а также определенной подготовкой образцов с включением матричных молекул или наночастиц металлов. Было показано, что при бомбардировке фуллеренами происходит увеличение сигнала ВИМС на два порядка для большей части образцов. Что касается процедур подготовки образцов, то оказалось, что присутствие матричных молекул или наночастиц благородных металлов на поверхности приводит к увеличению

сигнала на порядок величины. Считается, что бомбардирующий пучок кластеров увеличивает главным образом десорбцию молекул, в то время как процедуры подготовки образца увеличивают ионизацию. Однако детальные механизмы действия кластерных пучков, адсорбированных матричных молекул и конденсированных металлических слоев сложны и все еще не полностью понятны. Здесь на помощь приходит молекулярно-динамическое (МД) моделирование, поскольку обеспечивает возможность наблюдать динамику микроскопического процесса десорбции, что необходимо для интерпретации результатов экспериментов. При использовании этой методики было изучено взаимодействие фуллеренов с поверхностью в двух аспектах, связанных с физико-химическими процессами. Во-первых, исследован механизм передачи энергии, фрагментации и десорбции в образце полимера и, во-вторых, изучены эффекты, которые на данном этапе не могут быть описаны этой моделью.

Увеличение распыления молекулярными ионами, расширение диапазона масс вторичных ионов, уменьшение сечения повреждений и эрозии поверхности обеспечивают новые возможности получения изображений с высоким разрешением поверхностей и профилей распределения по глубине для многих, в том числе органических материалов. Однако остается несколько важных вопросов, касающихся анализа поверхности и профиля распределения по глубине. Это, например, механизмы ионизации, постоянство/потеря молекулярной информации при исследовании профиля и химических процессов, вызванных ионной бомбардировкой, которые еще не объяснимы имеющимися моделями.

Заметим, что последние экспериментальные работы по бомбардировке фуллеренами указывают на значительные вариации в возрастании выхода ионов фрагментов для различных образцов и вторичных ионов. Эти изменения можно объяснить специальным матричным эффектом “выхода из равновесия”, создаваемым при взаимодействии фуллерена с поверхностью. Образование возбужденного нанобъема и наличие высоких энергий является очень важным фактором для взаимодействующих радикалов, молекул и, возможно, ионов. Эта ситуация значительно отличается от случая бомбардировки атомными частицами. В частности, результаты экспериментов и МД-моделирования процессов при бомбардировке ионами  $C_{60}$  поверхности льда, действительно, указывают на то, что фуллерен создает большое количество протонов в возбужденной поверхностной области. Последние работы по моделированию распыления полистероловых молекулярных образцов также показывают, что несколько десятков связей C–H разрываются бомбардирующими ионами  $C_{60}$  вокруг их места воздействия при энергии

ионов 5–15 кэВ. В этом контексте механизмы ионизации выходящих фрагментов, молекул и кластеров должны также сильно различаться, например, для ионов вида  $(M + H)^+$ , появляющихся при бомбардировке фуллереном. Это предположение, основанное на результатах моделирования, подтверждено экспериментами на полимерных образцах, где подобные  $(M + H)^+$ -ионы образуют интенсивные пики при бомбардировке ионами  $C_{60}^+$ , но отсутствуют при облучении ионами  $Ga^+$  с энергией 15 кэВ.

Интересные результаты наблюдались при исследовании зависимости выхода вторичных частиц от структуры полимеров и размеров бомбардирующих молекул. Оказалось, что коэффициент распыления фуллеренами различается в 7 раз для полимера с горизонтальными и вертикальными цепочками. Исследованы процессы при увеличении массы бомбардирующих молекул – от коронена ( $C_{24}H_{12}$ ) до фуллерена ( $C_{60}$ ) и молекул с атомным весом 23 кДа (23000 а.е.м). Показано, что существует режим, при котором выход распыленных частиц пропорционален кинетической энергии бомбардирующей молекулы (более 30 эВ на атом углерода) и не зависит от ее массы. При этом наблюдается значительная фрагментация эмитированных молекул. Другой режим – при бомбардировке большими молекулами, но с меньшей энергией. В этом случае фрагментация незначительна, и этот режим может быть успешно использован для масс-спектрометрии органических материалов. Здесь перспективна также бомбардировка полимеров большими кластерами инертных газов, например,  $Ar_{2000}$ , когда малая фрагментация наблюдается и при больших энергиях облучения.

Энергетические и размерные эффекты при рассеянии ионов и распылении нанокластеров металлов были изучены с помощью МД-моделирования. Для больших углов рассеяния, средняя энергия, так же как и вероятность рассеяния, не зависела от размеров кластера. При малых углах рассеяния, в области максимальной вероятности рассеяния наблюдалось увеличение вероятности рассеяния и средней энергии рассеянных ионов. Для больших кластеров многократные процессы рассеяния являются преобладающими. Установлено, что форма кластера и передача энергии в подложку (сильно зависящая от формы кластера) являются доминирующими факторами для изменений величины распыления с поверхности кластера.

Обсуждались особенности распыления нитридов с различным соотношением масс компонент ( $BN$ ,  $AlN$  и  $GaN$ ). Эти соединения интересны, как с научной точки зрения, так и для многочисленных применений. Действительно,  $BN$  – важный конструкционный материал, механически прочный и термостойкий;  $AlN$  применяется в акустических и СВЧ-приборах;  $GaN$  используют

в светодиодах и биполярных транзисторах. Для нитридов и их компонент обнаружена аномальная массовая зависимость коэффициентов распыления с максимумом при определенном отношении массы атома к массе иона. Установлено, что преимущественное распыление легкой компоненты тем больше, чем больше разница масс компонент нитрида. Исследованы энергетическая и массовая зависимости средней энергии распыленных частиц нитридов и их компонент. Получено практически линейное возрастание энергии распыленных атомов с увеличением энергии бомбардирующих ионов как для металлической компоненты, так и для распыления всех частиц. Наименьшим распылением из исследованных нитридов обладает нитрид бора гексагональной структуры. Именно его и рекомендуют использовать для покрытий конструктивных материалов плазменных установок.

Сообщалось о значительном различии механизма распыления бинарных соединений с неупорядоченной (Ni-Pd) и упорядоченной (BN) структурой, имеющих широкое практическое применение. Было изучено распыление соединений никеля с палладием с разным содержанием компонент: NiPd, Ni<sub>3</sub>Pd и NiPd<sub>5</sub>. Показано, что распыление соединений Ni-Pd возрастает при увеличении содержания в них Pd. Пространственное распределение атомов, распыленных с грани (001) неупорядоченного кристалла NiPd, характеризуется преимущественным выходом, как Ni, так и Pd в одних и тех же плотно упакованных направлениях <011> и [001]. В этих направлениях присутствуют атомы как никеля, так и палладия. В то же время пространственное распределение частиц, распыленных с грани (0001) упорядоченного кристалла BN, характеризуется выходом атомов бора и азота в различных направлениях плотной упаковки типа <1120>: в трех направлениях эмитируют атом бора, а в трех других – атомы азота. Исследована также скорость роста угловых зависимостей распыления BN в широком диапазоне его температур. Оказалось, что она уменьшается с увеличением температуры нитрида бора как для суммарного выхода частиц (B + N), так и для каждой компоненты. Экспериментально и путем компьютерного моделирования установлено, что чем больше наклон ионного пучка к поверхности мишени, тем меньше крутизна угловых зависимостей распыления. Полученные данные рекомендовано учитывать при анализе состава материалов ионными пучками и при конструировании плазменных приборов с распыляемой поверхностью, нагретой до высоких температур.

Наблюдались новые закономерности при экспериментальном исследовании электронно-стимулированной десорбции и модификации поверхности монокристаллов фторидов (CaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>)

при различной температуре их поверхности. Для определения сечения десорбции использовался метод, основанный на зависимости состава поверхности от дозы электронного облучения. Были обнаружены плазмоны при электронном облучении исследованных фторидов. На основе полученных данных обсуждались экситонный и оже-нейтрализационный механизмы электронно-стимулированной десорбции.

Интересная дискуссия прошла по докладам о возникновении волнообразного микро- и нанорельефа при бомбардировке ионами инертных газов и азота с энергией 1–10 кэВ поверхности полупроводников и щелочно-галогидных соединений. Появление на поверхности зыби (ripples) и протяженных нитевидных образований (wire-like), шириной 10–90 нм и периодом в пределах 25–180 нм исследовано экспериментально и численными расчетами для различных параметров ионных пучков и облучаемых мишеней. При взаимодействии низкоэнергетических ионов с металлами также наблюдалась нитевидная структура на поверхности как в экспериментах, так и в расчетах. В этом случае медленные ионы при скольжении угле падения на кристалл образуют вдоль своего пути каналы в поверхностном слое, по бокам которых располагаются десорбированные атомы. Полученная регулярная структура поверхности полупроводников, диэлектриков и металлов весьма перспективна для использования в нанотехнологии.

Методом МДмоделирования изучен механизм образования волнообразного рельефа с учетом двух конкурирующих процессов – травления поверхности ионным пучком и сглаживания за счет термической и радиационно-стимулированной диффузии. Показано, что при малых углах ионной бомбардировки (отсчитываемых от поверхности) нитевидные образования располагаются в направлении проекции ионного пучка на поверхность, а при больших углах – перпендикулярно этой проекции.

Разработана новая аналитическая модель эрозии поверхности твердых тел при ионной бомбардировке. Модель учитывает изменение локального коэффициента распыления. Такой учет приводит к пространственно-нелокальной эрозии, вызывающей образование волнообразного рельефа при наличии на поверхности неоднородностей нанометрового масштаба. Предложенная модель эрозии, сохраняя все достоинства предшествующих моделей, дает возможность более полного описания развития поверхности твердых тел при ионной бомбардировке. Кроме того, эта модель допускает решения, предсказывающие распространение волнообразных возмущений от поверхностных неоднородностей произвольной формы.

Изучено влияние эффектов протекания химических реакций на распыление соединений кремния ионами химически активных газов (азот, кислород). Экспериментально показано, что наряду с физическим механизмом в распылении оксида и нитрида кремния имеет место чисто химическое распыление, заключающееся в образовании в приповерхностном слое газовых молекул, слабо связанных с поверхностью.

В ряде докладов обсуждалось новое направление в анализе состава поверхности — масс-спектрометрия при атмосферном давлении (AP-SIMS), которая может осуществляться в достаточно короткое время и без специальной подготовки образцов. Эта методика особенно перспективна для исследования полимеров и биологических объектов, облучаемых хорошо сфокусированным (до единиц микрон) пучком атомарных или кластерных ионов высоких энергий (~10 мэВ). Бомбардировка высоко энергетическими ионами не приводит к разрушению поверхности, а лишь вызывает десорбцию (электронное распыление) и ионизацию тяжелых молекул с минимальной их фрагментацией. Вылетающие вторичные частицы исследуются далее с помощью времяпролетного масс-спектрометра. При этом оказывается возможным получение изображения молекул при сканировании первичного ионного луча по поверхности.

Докладывались новые результаты компьютерного моделирования и экспериментального исследования электронного транспорта вдоль атомных цепочек и нанотрубок. Показано, что потенциальный барьер и межатомное расстояние в цепочке определяют эффективность электронного транспорта. Необходимым условием распространения волнового пакета является однородность цепочки и выполнение резонансных условий. В случае нарушения однородности (изменение межатомного расстояния, включение атома другого сорта), электронный транспорт блокируется.

При расчете электронной структуры ГЦК-углерода показано, что полупроводниковые свойства “металлического” ГЦК-углерода определяются его нестабильностью и переходом металл — диэлектрик. Примесь ГЦК-углерода в алмазе превращает диэлектрический алмаз в полупроводниковый с *n*-типом проводимости. Экспериментально установлена возможность получения одномерных *n*- и *p*-полупроводников (квантовые нити) на основе линейно-цепочечного углерода (*sp*<sup>1</sup>-углерода). Разработаны макеты активных элементов нанoeлектроники на основе линейно-цепочечного углерода: одномерный полевой транзистор и твердотельный триод на баллистических электронах.

Изучен электронный обмен отрицательного иона водорода с наносистемами, в частности с шаровым кластером атомов. Показано, что пере-

ход электрона с отрицательного иона водорода на кластер атомов алюминия в статическом случае характеризуется формированием дискретного распределения плотности волновой функции благодаря интерференции волновых пакетов. Продемонстрировано проявление квантово-размерного эффекта для электронного перехода между ионом и кластером атомов при изменении радиуса кластера.

В докладах по ионной имплантации выделялись работы, касающиеся особенностей механизма этого процесса. Проведен обширный цикл численных расчетов образования устойчивых структурных нарушений в Si, GaN, ZnO и SiC при бомбардировке атомарными и кластерными ионами, который показал, что во всех случаях образование нарушений зависит от плотности каскадов столкновений. Оказалось, что эффект плотности каскадов даже качественно различен в различных полупроводниках. Имеют место два основных механизма зависимости повреждения от плотности каскадов: во-первых, возникновение нелинейных каскадов столкновений (энергетические пики), и во-вторых, нелинейное образование стабильных вторичных дефектов (динамический отжиг). В частности, при облучении GaN тяжелыми ионами доминируют энергетические пики, при облучении Si легкими ионами доминирует динамический отжиг. Для Si и SiC, облучаемых PF<sub>2</sub>-кластерами, также преобладает динамический отжиг, а энергетические пики начинают давать вклад при имплантации PF<sub>4</sub>-ионов. Наконец, для ZnO плотность каскадов несущественно влияет на повреждение в поверхностном и объемном пиках, но влияет на возникновение промежуточного пика дефектов.

Вызвал большой интерес обзор по проблемам получения и исследования тонких пленок, применяемых для защитных и упрочняющих покрытий. Здесь предпочтение отдается методу ионно-ассистированного осаждения пленок, особенно для нужд нанотехнологии.

Рассматривался эффект дальнего действия при облучении массивных образцов и тонких пленок ионами и светом. Приводились новые экспериментальные результаты, обсужден механизм процесса, в частности с участием деформационных волн.

Экспериментально исследовались процессы образования интерметаллидов Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> при облучении ионами Ag<sup>+</sup> двуслойных структур — пленок никеля, осажденных в вакууме на алюминиевую подложку. Показано, что в результате облучения на поверхности формируются слои интерметаллических соединений, толщина которых существенно превышает величину проецированного пробега ионов. При этом как толщина формирующегося слоя, так и его состав практически не зависят от плотности ионного тока, а определяются

дозой имплантации и температурой образца. Предложены модели процессов в тонкопленочных системах при ассоциированной ионной имплантации.

Приводилось обсуждение вопросов разрушения материалов при взаимодействии плазмы с поверхностью. Одной из значительных причин ухудшения механических свойств конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики является накопление в них водорода и гелия, приводящее к охрупчиванию и уменьшению пластичности. Исследовалось совместное влияние облучения ионами водорода и гелия на механические свойства сплава типа X20H45 и стали. Образцы предварительно насыщались гелием в циклотроне до концентраций  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  ат. %, а затем подвергались изотермическому растяжению в процессе облучения ионами водорода в ускорителе ИЛУ. Обнаружено значительное увеличение скорости деформации образцов, обусловленное как присутствием гелия в материале, так и воздействием пучка ионов водорода. Предполагается, что ионно-индуцированная деформация обусловлена накоплением водорода и гелия на границах зерен, что ведет к ослаблению этих границ и снятию препятствий для скольжения. Показано, что наибольшее влияние облучения ионами водорода на скорость ползучести материалов достигается при наименьшем среднем размере зерен. Предварительное облучение ионами водорода приводит к уменьшению максимальной концентрации гелия и уширению гелиевого профиля распределения со сдвигом его в глубь образца. Наблюдаемые трансформации гелиевых профилей с ростом напряжения, температуры и предварительного облучения ионами водорода могут быть вызваны активным ростом объемной доли пузырьков в материале на глубине до 150 нм.

При исследовании процессов взаимодействия плазмы с веществом установлен захват сорбированного на поверхности молекулярного водорода и кислорода в графиты, графитовые материалы и напыляемые углеродные слои при их облучении ионами и электронами плазмы. Этот процесс происходит за счет энергии неупругих взаимодействий налетающих ионов и электронов плазмы с атомами мишени. При совместном облучении графита ионами водорода и кислорода захват и удержание как водорода, так и кислорода в графите увеличивается по сравнению со случаем раздельного облучения (до 10 раз увеличивается захвата водорода при концентрации кислорода в плазме равной 1–2%). Удержание кислорода в графите, модифицируемом при внедрении водорода, увеличивается в 5 раз по сравнению с облучением до тех же доз только ионами кислорода.

Разработан 3D-программный код, объединяющий численное решение задачи движения ионов в пристеночном слое плазмы и взаимодействия с

материалом стенки. Путем сшивки задач транспорта частиц в пристеночном слое и в твердом теле построена замкнутая модель взаимодействия плазмы с поверхностью. Моделирование позволяет изучить влияние параметров пристеночной плазмы и состава материала на угловые и энергетические распределения отраженных частиц, профиль внедрения частиц, коэффициент распыления поверхности. Разработанный компьютерный код дает возможность контролировать изменение профиля обращенных к плазме элементов первой стенки термоядерного реактора под действием бомбардировки нейтралами перезарядки из плазмы. По результатам моделирования получена обобщенная зависимость коэффициента отражения легких ионов от энергии частиц и характерных параметров рельефа на поверхности.

Проводились эксперименты по исследованию проницаемости дейтерия через образец из вольфрама при его температуре 550–650°C. Время задержки для проницаемости оказалось на четыре порядка больше, чем можно было ожидать из значения для коэффициента диффузии вольфрама. Сравнение с численными расчетами показало, что это можно объяснить наличием в образце дефектов с большой энергией связи (1.8 эВ). Определена проницаемость дейтерия через образцы вольфрама, покрытые углеродной пленкой (100 нм) на входной стороне. Оказалось, что особенность проницаемости разная при проникновении дейтерия из газа и при ионном облучении. В первом случае пленка практически не оказывает влияния на проницаемость дейтерия, а во втором для пленки, толщина которой превышает длину пробега ионов, проникновение дейтерия в вольфрам практически отсутствует. В то же время при наличии тонкой пленки проникающий поток выше обычного, так как ионы частично внедряются в вольфрам, а пленка играет роль барьера для выхода дейтерия обратно.

Интересные результаты получены при моделировании распыления конструкционных материалов для ТЯР на основе С, W и Ве, облучаемых низкоэнергетическими ионами Н из горячей плазмы. Было показано, что эрозия С, облучаемого ионами Н, вызвана механизмом быстрого химического распыления. В этом случае, ион Н внедряется между атомами С и разрывает их химические связи. Для образцов из WC и Ве облучение ионами водорода также приводит к распаду молекул, что нельзя объяснить только процессом физического распыления.

На заключительном заседании конференции говорилось об особой актуальности дальнейших исследований для получения фундаментальных знаний и количественной экспериментальной информации о характеристиках вторичных эмиссионных процессов в объеме твердого тела и на поверхности, механизмов ионного внедрения и

десорбции для одно- и многокомпонентных материалов, в том числе полимерных. Необходимо целенаправленное изучение закономерностей взаимодействия ионов с микро- и нанообъектами, а также с биологическими образцами. Кроме того, важно проведение экспериментальных и теоретических исследований модификации рельефа, структуры и состава поверхности, стимулированных ионным и плазменным облучением. Исключительную роль играет совершенствование новых методов и техники для диагностики поверхности на атомном уровне и для получения тонких слоев и покрытий.

Была отмечена интеграция исследовательских групп из различных стран для решения актуальных научных и прикладных задач, что нашло отражение в большом количестве совместных докладов, в том числе с участием студентов и аспирантов.

Участники конференции благодарили ученых МАИ, МГУ, СПбГПУ, МИФИ, МАТИ и ПТМ РАН за организацию конференции на высоком современном уровне и предложили провести следующую – XX конференцию “Взаимодействие ионов с поверхностью” ВИП-2011” в Звенигороде с 25 по 29 августа 2011 г.