

08.1

Исследование методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей структуры наночастиц Zn в матрице Si после облучения быстрыми ионами Хе

© Е.В. Храмов¹, В.В. Привезенцев², В.С. Куликаускас³¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия² Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, Москва, Россия³ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 29 марта 2023 г.

Принято к публикации 3 апреля 2023 г.

Методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей на *K*-крае Zn исследуется изменение структуры наночастиц Zn в матрице Si после облучения быстрыми ионами Хе. По данным XANES в образцах с разными флюенсами Хе цинк имеет сходное локальное окружение и находится в металлической фазе. По данным EXAFS интенсивный пик фурье-трансформант находится в диапазоне 2–3 Å. После облучения Хе интенсивность этого пика снижается по сравнению с таковой в случае имплантированного образца, что указывает на очень сильное разупорядочение локальной структуры, характерное для наночастиц с размером менее 5 nm.

Ключевые слова: кремний, имплантация Zn, облучение быстрыми тяжелыми ионами, наночастицы, XANES, EXAFS.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55564.19418

В работе [1] была предложена методика модификации металлических наночастиц в полупроводниковых или оксидных матрицах путем облучения быстрыми тяжелыми ионами. Такое облучение приводит к образованию латентных треков — неупорядоченных областей нанометрового размера вокруг траектории тяжелого иона [2,3]. Это вызывает изменение формы и размеров металлических наночастиц. Обычно считается, что такое изменение формы и размеров металлических наночастиц происходит, если они внедрены в диэлектрические матрицы со сравнительно небольшой теплопроводностью. С другой стороны, в полупроводниковых матрицах типа Si этого не должно быть, так как он обладает большей теплопроводностью, и поэтому тепло, выделяющееся при пролете тяжелого иона, быстро расходит от канала пролетающего иона [4]. Ситуация изменяется, если у полупроводниковой матрицы уменьшается теплопроводность [5]. Это может быть из-за наличия в ней различных дефектов, например двойников, границ зерен, дислокаций, кластеров точечных дефектов и самих крупных металлических наночастиц. Такой случай и реализуется в нашей экспериментальной системе, которая выбрана в качестве модельной для изучения фундаментальных аспектов модификации материалов путем облучения быстрыми тяжелыми ионами. В настоящей работе анализируется изменение структуры наночастиц Zn в матрице Si после облучения быстрыми ионами Хе.

Пластины кремния *n*-типа проводимости (концентрация электронов $n_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$) с ориентацией (100), выращенного по методу Чохральского, имплантировались ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и энергией 50 keV при температуре 350°C на ускорителе тяжелых ионов High Voltage Engineering. После имплантации в Si формировались наночастицы цинка с размером порядка 10 nm [6]. Затем имплантированные образцы облучались быстрыми ионами Хе на циклотроне ИЦ-100. Параметры облучения были следующими: энергия 167 MeV, флюенсы $2 \cdot 10^{13}$ и $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Образцы исследовались методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (XAS) на *K*-крае Zn. Измерения были выполнены на экспериментальной станции „Структурное материаловедение“ источника синхротронного излучения „КИСИ-Курчатов“ [7,8]. Спектры измерялись в режиме флуоресценции при помощи воздушной ионизационной камеры и детектора Amptek X123 SDD. Сканирование по энергии осуществлялось с помощью однокристалльного монохроматора Si (111) с вырезом („бабочка“). Одновременно со спектром образца на прошедшем через него пучке в режиме пропускания с помощью двух воздушных ионизационных камер измерялся спектр стандарта (цинковой фольги), используемый для калибровки шкалы энергий. Для об-

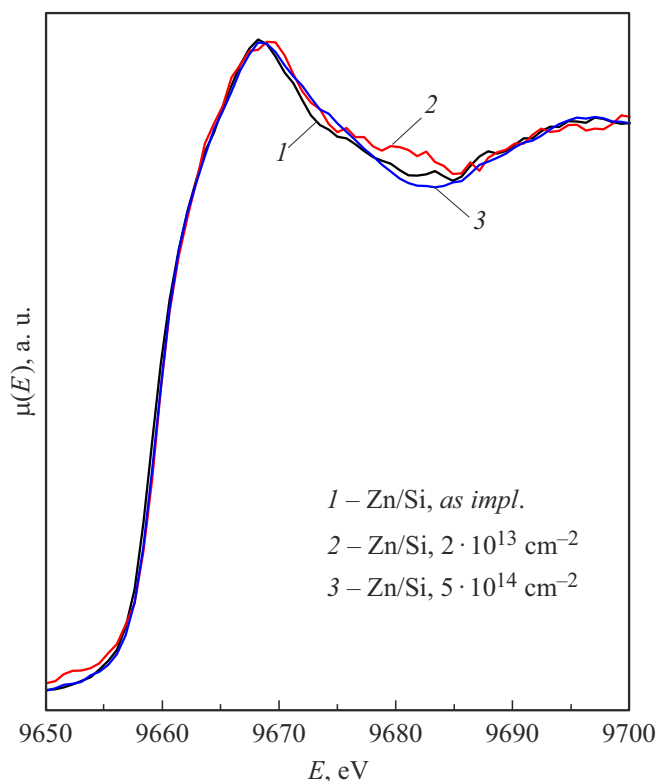


Рис. 1. Данные XANES на K -крае Zn для кремния, имплантированного ионами цинка, до (1) и после облучения ионами Хе с флюенсами $2 \cdot 10^{13}$ (2) и $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (3). E — энергия кванта рентгеновского излучения, $\mu(E)$ — коэффициент поглощения, рассчитанный по интенсивности флуоресценции и нормированный на величину скачка на крае поглощения.

работки спектров XAS использовался программный пакет IFEFFIT [9,10]. Фурье-трансформанты EXAFS (extended X-ray absorption fine structure — протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) извлекались с весовым коэффициентом $kw = 2$ в диапазоне волновых чисел $k = 2-8 \text{ \AA}^{-1}$ и моделировались в диапазоне межатомных расстояний $R = 1-3 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены полученные спектры XANES (X-ray absorption near edge structure — околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), а на рис. 2 — фурье-трансформанты EXAFS на K -крае Zn. По данным XANES во всех облученных образцах Zn имеет сходное локальное окружение и находится в металлической фазе. По данным EXAFS выявляются различия между образцами. Наиболее интенсивный пик фурье-трансформант находится в диапазоне $2-3 \text{ \AA}$ и соответствует расщепленной первой координационной сфере в структуре Zn. Для образцов после облучения Хе интенсивность этого пика заметно снижается по сравнению с таковой для образца после имплантации Zn. Это указывает на очень сильное разупорядочение

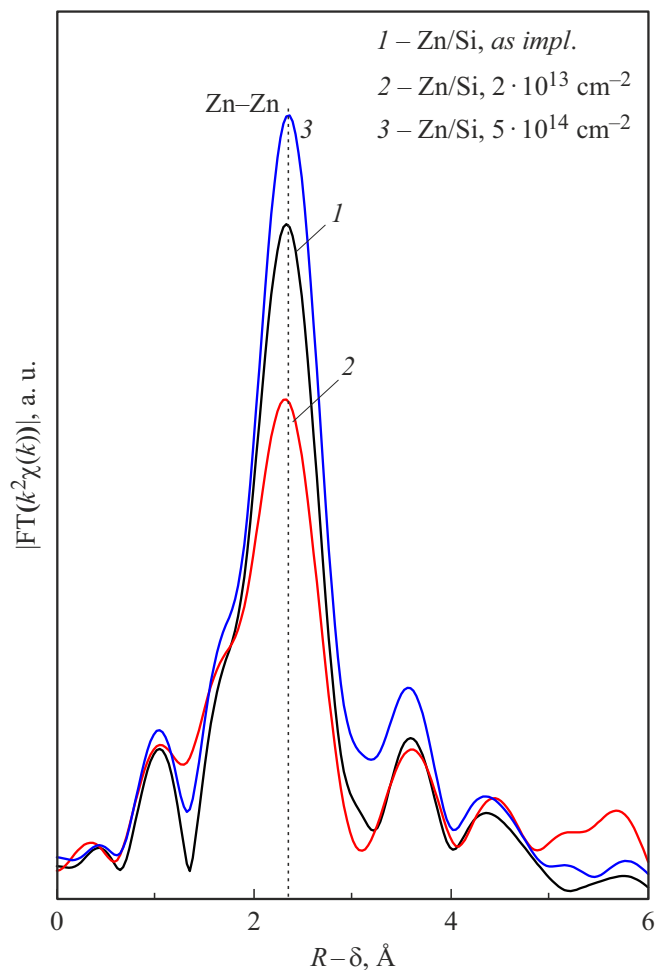


Рис. 2. Фурье-трансформанты EXAFS (кривые радиального распределения атомов) на K -крае Zn для кремния, имплантированного ионами цинка, до (1) и после облучения ионами Хе с флюенсами $2 \cdot 10^{13}$ (2) и $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (3). R — межатомное расстояние, $\chi(k)$ — EXAFS-функция (закраевые осцилляции $\mu(E)$, выделенные из спектра и перестроенные относительно волнового числа фотоэлектрона k), δ — разность между реальным радиусом координационной сферы и осью R в фурье-трансформанте EXAFS, обусловленная сдвигом фазы электронной волны при рассеянии фотоэлектрона.

локальной структуры, характерное для мелких наночастиц.

В гексагональной структуре металлического цинка существуют два кратчайших расстояния между атомами металл–металл, которые отличаются друг от друга менее чем на 0.2 \AA . Поэтому для моделирования EXAFS нужно использовать как минимум два пути рассеяния фотоэлектронов Zn–Zn. Результаты моделирования показаны в таблице.

В исходном образце оба координационных числа равны объемному значению 6. После облучения ионами Хе с дозой $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ происходит разупорядоче-

Результаты моделирования EXAFS

Образец	$N_{\text{Zn-Zn}}$	$R_{\text{Zn-Zn}}, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$R_f, \%$
Имплантированный ионами Zn	6 ± 1	2.59	0.0163	1.9
	6 ± 1	2.72	0.0125	
Облученный ионами Хе ($2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)	6 ± 1	2.63	0.0104	0.7
	1 ± 1	2.80	0.0017	
Облученный ионами Хе ($5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	4 ± 2	2.58	0.0071	2.8
	4 ± 2	2.78	0.0072	

Примечание. N — координационное число (усредненное по всем атомам Zn), R — межатомное расстояние, σ^2 — фактор Дебая (разброс межатомных расстояний, обусловленный тепловыми колебаниями или структурным беспорядком), R_f — R -фактор (квадратичная невязка).

ние локальной структуры, обусловленное уменьшением размеров наночастиц. На это указывает уменьшение координационного числа, соответствующего большему межатомному расстоянию Zn–Zn. В пользу именно уменьшения размеров, а не разупорядочения структуры дополнительно свидетельствуют почти неизменные факторы Дебая, которые в случае разупорядочения значительно возрастают. После облучения ионами Хе с флюенсом $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ происходит разупорядочение локальной структуры, носящее тот же характер, что и при меньшем флюенсе Хе, но более сильное, поскольку в этом случае снижаются оба координационных числа, что характерно для мелких металлических наночастиц (1–5 nm).

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Zn, имплантированный в кремний при температуре 350°C , образует сравнительно крупные металлические наночастицы с координационным числом, равным объемным значениям, соответствующим наночастицам с размером более 10 nm.

2. После облучения быстрыми ионами Хе с флюенсом $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ происходит значительное разупорядочение локальной структуры металлического цинка, обусловленное тем, что наночастицы уменьшаются в размерах до 10 nm и менее.

3. После облучения быстрыми ионами Хе с флюенсом $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ наночастицы Zn подвержены еще большему разупорядочению локальной структуры, связанному с уменьшением размеров до 5 nm и менее.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН по теме № FNEF-2022-0003 „Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления“ (1021060808723-2-1.2.1).

Благодарность

Авторы выражают благодарность В.А. Скуратову (ОИЯИ, Дубна) за облучение образцов быстрыми ионами Хе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournés, C. Cerruti, J.J. Grob, J.L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, Phys. Rev. B, **67** (22), 220101R (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.220101
- [2] *Ion beam modification of solids: ion-solid interaction and radiation damage*, ed by W. Wesch, E. Wendler. Springer Ser. in Surface Sciences (Springer, Cham, 2016), vol. 61.
- [3] Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, В.А. Скуратов, М.А. Моховиков, A. Janse van Vuuren, J.N. Neethling, E. Wendler, Л.А. Власукова, И.Н. Пархоменко, В.Н. Ювченко, Изв. РАН. Сер. физ., **80** (2), 160 (2016). DOI: 10.7868/S0367676516020149 [F.F. Komarov, O.V. Milchanin, V.A. Skuratov, M.A. Makhavikou, A. Janse van Vuuren, J.N. Neethling, E. Wendler, L.A. Vlasukova, I.N. Parkhomenko, V.N. Yuvchenko, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., **80** (2), 141 (2016). DOI: 10.3103/S106287381602012X].
- [4] Ф.Ф. Комаров, УФН, **173** (12), 1287 (2003). DOI: 10.3367/UFNr.0173.200312b.1287 [F. Komarov, Phys. Usp., **46** (12), 1253 (2003). DOI: 10.1070/PU2003v046n12ABEH001286].
- [5] Ф.Ф. Комаров, УФН, **187** (5), 465 (2017). DOI: 10.3367/UFNr.2016.10.038012 [F. Komarov, Phys. Usp., **60** (5), 435 (2017). DOI: 10.3367/UFNe.2016.10.038012].
- [6] V.V. Privezentsev, V.A. Skuratov, V.S. Kulikauskas, O.S. Zilova, A.A. Burmistrov, N.Yu. Tabachkova, K.B. Eidelman, K.D. Shcherbachev, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **460**, 56 (2019). DOI: 10.1016/j.nimb.2019.01.040
- [7] A.A. Chernyshov, A.A. Veligzhanin, Y.V. Zubavichus, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **603** (1-2), 95 (2009). DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.167

- [8] Н.Н. Трофимова, А.А. Велигжанин, В.Ю. Мурзин, А.А. Чернышов, Е.В. Храмов, В.Н. Заблуда, И.С. Эдельман, Ю.Л. Словохотов, Я.В. Зубавичус, *Рос. нанотехнологии*, **8** (5-6), 108 (2013). [N.N. Trofimova, A.A. Veligzhanin, V.Yu. Murzin, A.A. Chernyshov, E.V. Khramov, V.N. Zabluda, I.S. Edel'man, Yu.L. Slovokhotov, Ya.V. Zubavichus, *Nanotechnol. Russia*, **8** (5-6), 396 (2013). DOI: 10.1134/S1995078013030191].
- [9] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron. Rad.*, **12** (4), 537 (2005). DOI: 10.1107/S0909049505012719
- [10] M. Newville, *J. Synchrotron. Rad.* **8** (2), 322 (2001). DOI: 10.1107/S0909049500016964