

УДК 544.64:544.032.4

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Fe<sup>7+</sup> НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК TiO<sub>2</sub>

© 2019 г. А. Л. Козловский<sup>a, b, \*</sup>, К. Дукенбаев<sup>c</sup>, М. В. Здоровец<sup>a, b, d</sup>

<sup>a</sup>Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

<sup>b</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>c</sup>Школа инженерии Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

<sup>d</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: artem88sddi@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Методом магнетронного напыления были получены тонкие фольги на основе TiO<sub>2</sub> толщиной 620 нм. Облучение образцов проводилось ионами Fe<sup>7+</sup> с энергией 85 МэВ с флюенсом от  $1 \times 10^{11}$  до  $1 \times 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>. Установлены зависимости изменения концентрации дефектов в структуре тонких пленок от дозы облучения. Установлено, что увеличение параметров кристаллической решетки и снижение плотности за счет образования областей разупорядоченности и смещенных атомов в структуре приводит к изменению межплоскостных расстояний и увеличению деформации и напряжениям в структуре кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, магнетронное напыление, дефекты кристаллической структуры, ионизирующее излучение

**DOI:** 10.1134/S0023119319040107

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый к исследованию тонких пленок на основе диоксида титана, связан с их необычными физическими и химическими свойствами, такими как сенсорные и оптические свойства, каталитическая активность, биологическая совместимость [1–3]. При этом TiO<sub>2</sub> является одним из самых перспективных прозрачных проводящих оксидов и широко используется в различных полупроводниковых приборах благодаря высокому пропусканию видимой области спектра излучения, большому значению коэффициента преломления света, контролируемой удельной электропроводности [4–7].

Одним из важных факторов применения тонкопленочных материалов в качестве микроэлектронных устройств является их устойчивость к различным ионизирующим излучениям и процессам дефектообразования в результате облучения. При взаимодействии ионизирующего излучения с элементами микроэлектронных устройств, возникшие дефекты могут привести к дестабилизации и полному отказу работоспособности оборудования, как за счет накопленной дозы, так и одиночных радиационных дефектов [8–10]. Механизмы отказа при облучении, связанные с эффектами смещения, наиболее характерны для подложек на

основе полупроводников, изготовленных по биполярной технологии, поскольку их основные характеристики в основном определяются объемными свойствами полупроводниковых материалов и характерны в случае воздействия излучения частиц, таких как протоны, альфа-частицы, тяжелые ионы [11–13]. Электронные возбуждения, вызванные процессами ионизации, могут привести к разрушению химических связей, последующим формированием дефектов в структуре и локальным изменениям барьеров для диффузии атомов и фазовым превращениям. В случае инициированной облучением аморфной трансформации основным источником накопления дефектов в структуре является внутрикаскадная аморфизация [14].

На основании вышесказанного представляет интерес изучение влияния облучения тяжелыми ионами с энергией до 100 МэВ на изменение морфологии, структурных и прочностных свойств, а также фазовых превращений в тонких пленках брукита. Данное исследование является продолжением цикла работ посвященных исследованию влияния ионизирующего излучения на структурные свойства конструкционных материалов, выполняющихся на базе ускорителя тяжелых ионов “ДЦ-60” Астанинского филиала Института Ядерной Физики [15–18].

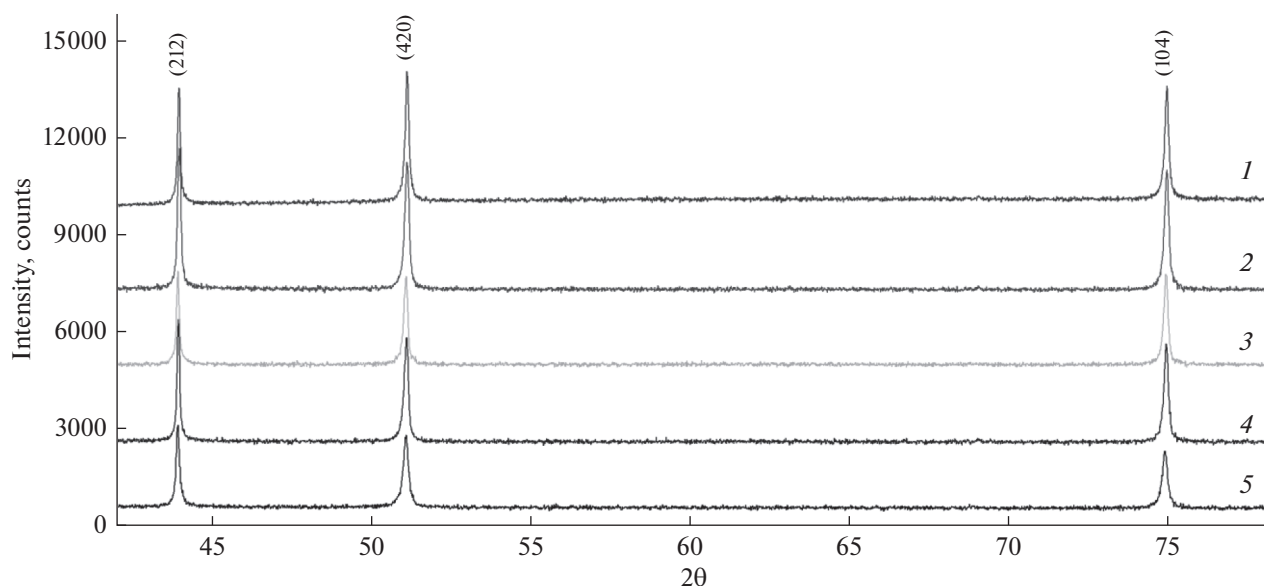


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых покрытий: 1 – исходный, 2 –  $10^{11}$ , 3 –  $10^{12}$ , 4 –  $10^{13}$ , 5 –  $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки на основе диоксида титана были получены методом высокочастотного магнетронного напыления на стандартной установке Auto 500 производства Edwards; частота генератора 13.56 МГц. Пленки наносили путем распыления мишени из оксида титана производства K. Lesker (США); диаметр мишени 4 см, толщина 0.6 см; расстояние мишень–подложка 6 см. В качестве рабочего газа использовали смесь аргона (45%) и кислорода (55%). Мощность разряда составляла примерно 240 Вт, давление рабочего газа –  $6 \times 10^{-3}$  мбар. Время напыления 2 мин на один слой. При указанном времени напыления толщина пленок ~20–25 нм. Толщина полученных пленок составляла 620 нм.

Облучение образцов проводилось на ускорителе тяжелых ионов “ДЦ-60” Астанинского филиала Института Ядерной Физики ионами Fe<sup>7+</sup> с энергией 85 МэВ с флюенсом от  $1 \times 10^{11}$  до  $1 \times 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>.

Оценка изменения структурных свойств и дефектообразования в покрытиях проводилась с применением метода рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия). Максимальная глубина проникновения рентгеновских лучей при таких условиях съемки составляет не более 0.5 мкм для диоксида титана.

Исследование структурных характеристик и элементного состава проводили с использованием растрового электронного микроскопа “Hitachi

TM3030” с системой микроанализа “Bruker XFlash MIN SVE” при ускоряющем напряжении 15 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм исследуемых образцов в процессе облучения. Согласно полученным данным, исходные пленки представляют собой поликристаллическую структуру диоксида титана орторомбической фазы брукита, пространственной сингонии Pbc<sub>a</sub>(61), с высокой степенью кристалличности (83.7%) и текстурирования вдоль направления (212).

Согласно представленным данным изменения рентгеновских дифрактограмм на рис. 1 в результате облучения в структуре пленок не наблюдается появление новых пиков, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости к имплантации ионов железа в структуру и последующему формированию новых фаз. В табл. 1 представлены данные изменения параметров кристаллической решетки и степени кристалличности исследуемых образцов до и после облучения.

Согласно представленным данным видно, что увеличение флюенса облучения до  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к незначительному изменению степени кристалличности, что обусловлено формированием одиночных изолированных дефектов в структуре в результате облучения, в результате которых образуются каскады вторичных дефектов способных привести к разрыву химических связей в решетке и образованию первично-выбитых атомов. Увеличение флюенса облучения до  $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>, характер-

**Таблица 1.** Данные кристаллографических характеристик

Флюенс, ион/см <sup>2</sup>	Фаза	Тип структуры	Параметр ячейки, Å	Степень кристалличности, %
Исходный	TiO <sub>2</sub>	Орторомбическая	$a = 9.20667$ $b = 5.61089$ $c = 5.10917$	83.7
10 <sup>11</sup>			$a = 9.25169$ $b = 5.61143$ $c = 5.11380$	81.9
10 <sup>12</sup>			$a = 9.26195$ $b = 5.61812$ $c = 5.11473$	77.1
10 <sup>13</sup>			$a = 9.26215$ $b = 5.61240$ $c = 5.11469$	76.5
10 <sup>14</sup>			$a = 9.26307$ $b = 5.61442$ $c = 5.11567$	59.9

**Таблица 2.** Данные изменения степени текстурированности и макронапряжений

Кристаллографические характеристики	Исходный	1 × 10 <sup>11</sup> , ион/см <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>12</sup> , ион/см <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>13</sup> , ион/см <sup>2</sup>	1 × 10 <sup>14</sup> , ион/см <sup>2</sup>
Степень текстурированности вдоль направления (212), %	89	100	91	74	69

ного для формирования областей перекрытия дефектов, приводит к резкому снижению степени кристалличности и увеличению параметров кристаллической решетки, что обусловлено образованием в структуре большого количества областей разупорядоченности и смещенных атомов, которые мигрируя по кристаллической решетке приводят к дополнительным искажениям и напряжениям. При этом наблюдается изменение формы и интенсивности дифракционных пиков, что говорит об изменении концентрации дефектов и напряжений в структуре, а также формированию дополнительных искажений кристаллической решетки вследствие ионизационных потерь и образовавшихся каскадов дефектов. При малых флюенсах облучения наблюдается изменение степени текстурирования вдоль направления (212), в то время как увеличение флюенса выше 10<sup>13</sup> ион/см<sup>2</sup> приводит к снижению текстурированности и образованию дополнительных дефектов в структуре. Расчет степени текстурированности проводили с помощью формулы (1):

$$A = \frac{\frac{1}{1 + I_{212}/I_{420}} + \frac{1}{1 + I_{212}^*/I_{420}^*}}{1 - \frac{1}{1 + I_{212}^*/I_{420}^*}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $I_{212}$ ,  $I_{420}$  – интегральные интенсивности облученного образца,  $I_{212}^*$ ,  $I_{420}^*$  – интегральные интенсивности исходного образца. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Увеличение параметров кристаллической решетки и снижение плотности за счет образования областей разупорядоченности и смещенных атомов в структуре приводит к изменению межплоскостных расстояний и увеличению деформации и напряжениям в структуре кристаллической решетки. Увеличение напряжений и искажений может оказать существенное влияние на плотность дислокаций и концентрацию дефектов в структуре под действием облучения. Плотность дислокаций  $\delta$  содержит информацию о совершенствовании кристаллической структуры и вычислялась согласно формуле (2):

$$\delta = \frac{1}{L^2}, \quad (2)$$

где  $L$  – средний размер кристаллитов. Изменение параметра решетки пропорционально концентрации дефектов и подчиняется экспоненциальной модели роста, определяемой выражением (3):

$$D = A[1 - \exp(-B\phi t)], \quad (3)$$

где  $A$  – значение насыщения для изменения параметра решетки,  $B$  связано с сечением образова-

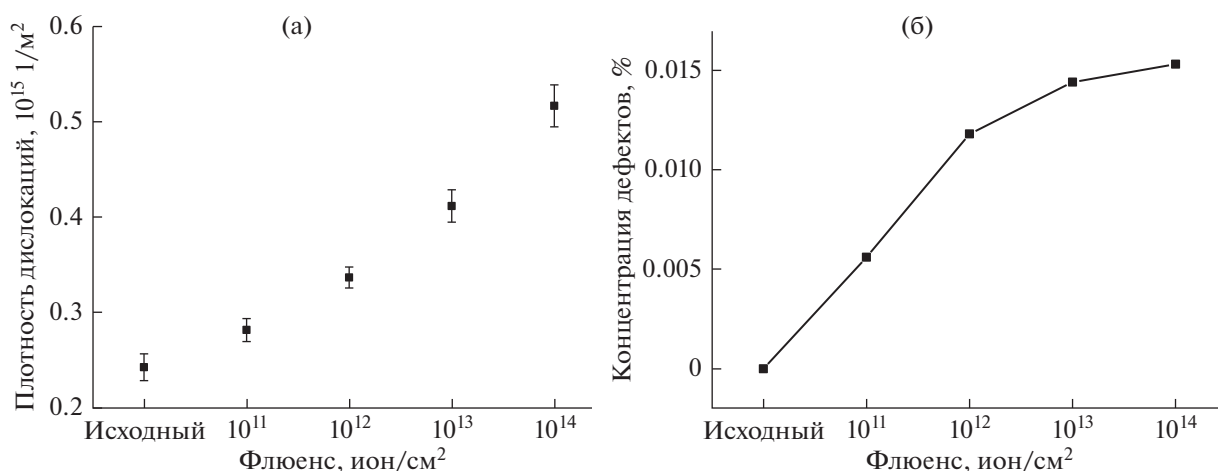


Рис. 2. а – График изменения плотности дислокаций, б – график изменения концентрации дефектов.

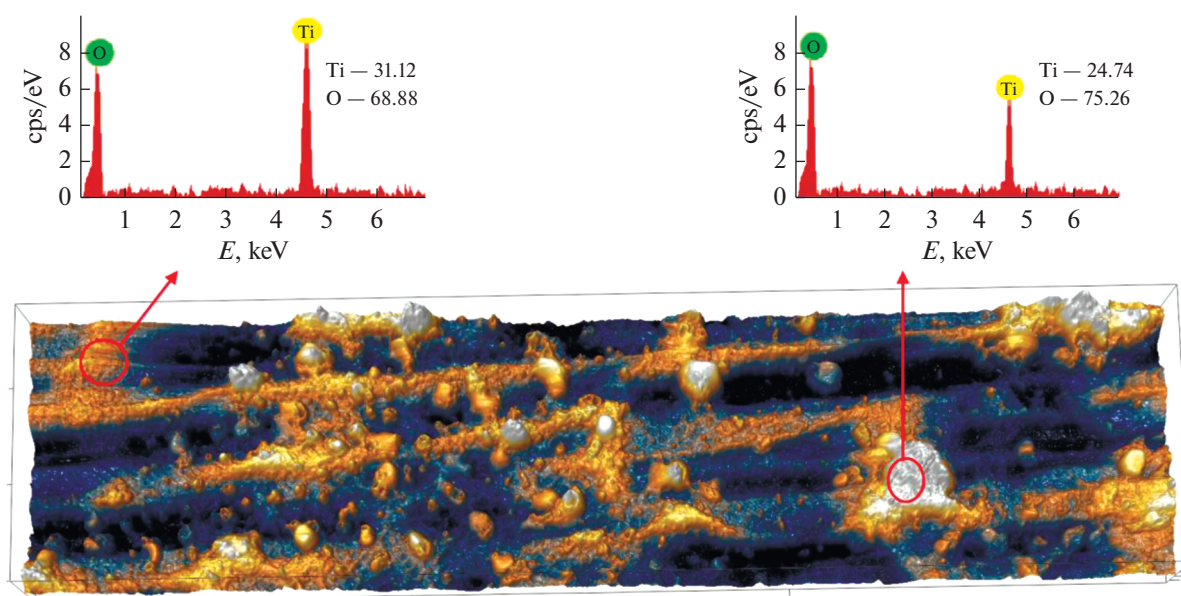


Рис. 3. Результаты изменения элементного состава облученных образцов при дозе облучения  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>.

ния дефектов и скоростью рекомбинации,  $\phi t$  – флюенс ионов. На рис. 2 представлены результаты проведенных расчетов по формулам (2)–(3).

Образование большого количества областей разупорядоченности в структуре приводит к снижению радиационной стойкости и стрессоустойчивости исследуемых образцов. Резкое увеличение плотности дислокаций и концентрации дефектов в структуре под действием облучения может быть обусловлено нестабильностью кристаллической фазы брукита, а также изменением концентрации кислорода в приповерхностном слое. На рис. 3 представлены результаты измерения атомного соотношения компонент в образо-

вавшихся включениях на поверхности при больших флюенсах облучения.

Как видно из представленных данных на рис. 3 в образовавшихся хиллоках наблюдается повышенная концентрация кислорода. Увеличение содержания кислорода свидетельствует о более сильной подвижности атомов кислорода к стокам дефектов и выдавливанию их на поверхность с образованием хиллоков. При больших флюенсах облучения, когда образуются области перекрытия дефектов, наблюдается частичное разрушение приповерхностного слоя, в результате большой концентрации дефектов и разорванных химических связей в структуре пленок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования получены результаты динамики изменения структурных свойств и морфологии поверхности тонких пленок на основе TiO<sub>2</sub> в зависимости от флюенса облучения ионами Fe<sup>7+</sup> с энергией 85 МэВ. Выбор энергии налетающих ионов обусловлен возможностью моделирования процессов одиночных дефектов и областей перекрывания дефектов в структуре при энергиях налетающих ионов до 100 МэВ. Установлено, что образование большого количества областей разупорядоченности в структуре приводит к снижению радиационной стойкости и стрессоустойчивости исследуемых образцов. Установлено, что увеличение флюенса облучения до 1014 ион/см<sup>2</sup>, характерного для формирования областей перекрывания дефектов, приводит к резкому снижению степени кристалличности и увеличению параметров кристаллической решетки, что обусловлено образованием в структуре большого количества областей разупорядоченности и смещенных атомов.

Полученные результаты хорошо согласуются с ранее проделанными исследованиями в данной области и могут внести существенный вклад в понимание процессов дефектообразования и радиационной устойчивости новых материалов для современного материаловедения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'rgan B. et al. // Nature. 1991. V. 353(6346). P. 737.
2. Weber W.J. et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2015. V. 19.1. P. 1.
3. Zinkle S.J. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. V. 191(1–4). P. 758.
4. Tian Y et al. // J. American Chemical Society. 2005. V. 127(20). P. 7632.
5. Nagpure Suraj et al. // Advanced Functional Materials. 2018. V. 28(37). P. 1801849.
6. Lu Chengjie et al. // J. European Ceramic Society. 2016. V. 36(14). P. 3319.
7. Tishkevich D.I. et al. // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 771. P. 238.
8. Shital S. // Solar Energy. 2018. V. 173. P. 530.
9. Zhang Y. et al. // J. applied physics. 2004. V. 95(5). P. 2866.
10. Aidhy D.S., Zhang Y. Weber W.J. // Scripta Materialia. 2014. V. 83. P. 9.
11. Sina Y. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2014. V. 321. P. 8.
12. Arenas S. et al. // Materials. 2018. V. 11(4). P. 488.
13. Jamison L. et al. // J. Nuclear Materials. V. 445(1–3) P. 181.
14. Lai Min and Haibo Yong. // International J. for Innovation Education and Research. 2018. V. 6(3). P. 07-16.
15. Gladkikh T. et al. // Vacuum. 2019. V. 161. P. 103.
16. Kozlovskiy A. et al. // Vacuum. 2018. V. 155. P. 412.
17. Kozlovskiy A. L. et al. // Materials Research Express. 2018. V. 5. P. 065502.
18. Kaliekperov M. E. et al. // High Energy Chemistry. 2018. V. 52(5). P. 419.