## УДК 539.23; 539.216.1

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

<sup>1,2)</sup> Козловский А.Л., <sup>3)</sup> Дукенбаев К., <sup>1,2)</sup> Здоровец М.В., <sup>1)</sup> Кадыржанов К.К.

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
<sup>2)</sup> Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
<sup>3)</sup> Школа инженерии, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

Методом магнетронного напыления были получены наноструктурные пленки на основе  $TiO_2$  толщиной 620 нм. Облучение образцов проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 Астанинского филиала Института ядерной физики ионами  $Fe^{7+}$  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. Снижение интенсивностей дифракционных пиков свидетельствует об увеличении микроискажений в структуре, а также образовании областей разупорядоченности. Оценка влияния облучения на аморфизацию и разрушение кристаллической структуры была проведена с применением модифицированного критерия Гриффитса. Установлено, что снижение степени кристалличности в результате облучения приводит к формированию в структуре аморфных включений и снижению радиационной стойкости тонких пленок.

## Введение

Одним из важных факторов применения тонкопленочных материалов в качестве микроэлектронных устройств является их устойчивость к различного вида ионизирующему излучению. 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 [1-6]. 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 [7-11]. Электронные возбуждения, вызванные процессами ионизации, могут привести к разрушению химических связей, последующим формированиям 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 [12]. 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 фольгах брукита.

#### Экспериментальная часть

Тонкие фольги на основе диоксида титана получали 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 мишеньподложка равнялось 6 см. В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (45 %) и кислорода (55 %). Мощность разряда составляла примерно 240 Вт, давление рабочего газа — 6·10<sup>-3</sup> мбар. Время напыления 2 минуты на один слой. При указанном времени напыления толщина пленок примерно равнялась 20–25 нм. Толщина полученных фольг составляла 620 нм.

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

Микротвердость исследуемых образцов до и после облучения определялась с помощью цифрового микротвердомера *LM-700 (Leco Corporation, США)*. Индентером служила пирамида Виккерса. Микротвердость (HV) измерялась при нагрузке 100 H.

Оценка изменения структурных свойств и дефектообразования в покрытиях проводилась с применением метода рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре *D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия)* при использовании излучения СиКа. Условия съемки рентгеновских дифрактограмм: напряжение – 20 кВ, ток – 5 мА,  $2\theta = 40-80^{\circ}$ . Максимальная глубина проникновения рентгеновских лучей при таких условиях съемки составляет не более 0,5 мкм для диоксида титана.

#### Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм исследуемых образцов в процессе облучения. Согласно полученным данным, исходный образец представляет собой поликристаллическую структуру диоксида титана орторомбической фазы брукита, пространственной сингонии Pbca(61), с высокой степенью кристалличности (83,7 %) и текстурирования вдоль направления (212).



Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых покрытий. Динамика изменения интенсивностей дифракционных пиков: 1) исходный; 2) 10<sup>11</sup> ион/см<sup>2</sup>; 3) 10<sup>12</sup> ион/см<sup>2</sup>; 4) 10<sup>13</sup> ион/см<sup>2</sup>; 5) 10<sup>14</sup> ион/см<sup>2</sup>

Флюенс, ион/см²	Фаза	Тип структуры	Средний размер кристаллитов, нм	Параметр ячейки, Å	Степень кристалличности, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Исходный	ТіО₂ - Брукит	орторомбическая	64,06±4,05	a=9,20667, b=5,61089, c=5,10917	83,7	4,001
10 <sup>11</sup>			59,45±5,11	a=9,25169, b=5,61143, c=5,11380	81,9	3,985
10 <sup>12</sup>			54,13±5,19	a=9,26195, b=5,61812, c=5,11473	77,1	3,982
10 <sup>13</sup>			49,26±4,26	a=9,26215, b=5,61240, c=5,11469	76,5	3,974
1014			43,94±4,82	a=9,26307, b=5,61442, c=5,11567	59,9	3,967

Таблица 1. Данные кристаллографических характеристик

Как видно из данных, представленных на рисунке 1, в результате облучения не наблюдается появление новых пиков, что свидетельствует о высокой стойкости фольг к имплантации ионов железа в структуру. На основании полученных данных были рассчитаны основные кристаллографические характеристики, изменение которых представлено в таблице 1.

Согласно проведенным расчетам видно, что увеличение флюенса облучения до 10<sup>13</sup> 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, способные привести к разрыву химических связей в решетке и образованию первично-выбитых атомов. Увеличение флюенса облучения до 10<sup>14</sup> 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, которые, мигрируя по кристаллической решетке, приводят к дополнительным искажениям и напряжениям. При этом изменение параметров кристаллической решетки приводит к изменению объема решетки и, следовательно, плотности покрытия. Плотность рассчитывалась с помощью формулы (1):

$$p = \frac{1,6602 \sum AZ}{V_0},$$
 (1)

где  $V_0$  – объем элементарной ячейки, Z – число атомов в кристаллической ячейке, A – атомный вес.

Результаты изменения плотности представлены в таблице 1.

Как видно из представленных данных таблицы 1 увеличение флюенса облучения приводит к снижению плотности исследуемых образцов, что обусловлено образованием областей разупорядоченности в структуре. 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.

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 прочностные свойства и трещинообразование в структуре под действием облучения.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на изменение морфологии поверхности и оценки элементного состава образовавшихся включений были применены методы атомно-силовой микроскопии и энерго-дисперсионного анализа.



10<sup>13</sup> ion/cm<sup>2</sup>



На рисунке 2 представлены 3D изображения динамики изменения морфологии поверхности исследуемых образцов до и после облучения.







Рисунок 2. 3D-изображения изменения морфологии поверхности TiO2

Как видно из представленных 3D-изображений, поверхность исходного образца характеризуется относительно низкой шероховатостью и неровностью, что свидетельствует о достаточно равномерном формировании слоев в результате магнетронного напыления. Наличие небольших неровностей может быть обусловлено незначительными неровностями поверхности подложки. Для облученных малыми флюенсами образцов наблюдается появление пирамидообразных включений на поверхности, наличие которых обусловлено миграцией дефектов в процессе облучения к стокам дефектов с последующим образованием хиллоков. При этом концентрация хиллоков на поверхности увеличивается с увеличением флюенса облучения. Однако при флюенсе облучения 10<sup>14</sup> ион/см<sup>2</sup> наблюдается появление трещин и кратеров, что свидетельствует о резком снижении прочностных свойств исследуемых образцов и увеличению шероховатости и волнистости.

## Заключение

В ходе исследования получены результаты динамики изменения структурных свойств и морфологии поверхности тонких фольг 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 снижение плотности и образование большого количества областей разупорядоченности в структуре приводит к снижению радиационной стойкости и стрессоустойчивости исследуемых образцов. Установлено, что увеличение флюенса облучения до 10<sup>14</sup> 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, которые, мигрируя по кристаллической решетке, приводят к дополнительным искажениям и напряжениям, с последующим образованием хиллоков.

# Литература

- 1. Sung-Suh H. M. et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> under visible and UV light irradiation //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. Vol. 163. №. 1-2. P. 37-44.
- Wang Q. et al. Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO<sub>2</sub> and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation //Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – №. 14. – P. 7338-7345.
- Asiltürk M., Sayılkan F., Arpaç E. Effect of Fe3+ ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2009. – Vol. 203. – №. 1. – P. 64-71.
- 4. Sayılkan H. Improved photocatalytic activity of Sn4+-doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin film coated stainless steel under UV-and VIS-irradiation //Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 319. P. 230-236.
- Meng Z. D., Zhang K., Oh W. C. Preparation of Fe-AC/TiO<sub>2</sub> composites and pH dependence of their Photocatalytic activity for methylene blue //Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. – 2009. – Vol. 19. – №. 5. – P. 268-276.
- Neren Ökte A., Akalın Ş. Iron (Fe<sup>3+</sup>) loaded TiO<sub>2</sub> nanocatalysts: characterization and photoreactivity //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2010. - Vol. 100. - №. 1. - P. 55-70.
- 7. Hossain M. F., Naka S., Okada H. Annealing effect of E-beam evaporated TiO<sub>2</sub> films and their performance in perovskite solar cells //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. Vol. 360. P. 109-116.
- Bharati B., Mishra N. C., Rath C. Effect of 500 keV Ar<sup>2+</sup> Ion Irradiation on Structural and Magnetic Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Annealed at 900 C //Applied Surface Science. – 2018. – P. 1-10.
- 9. Agashe K. et al. Effect of gamma irradiation on resistive switching of Al/TiO<sub>2</sub>/n+ Si ReRAM //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2017. Vol. 403. P. 38-44.
- 10. Aguirre M. et al. Accelerated ageing of hybrid acrylic waterborne coatings containing metal oxide nanoparticles: Effect on the microstructure //Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 321. P. 484-490.
- 11. Garlisi C., Palmisano G. Radiation-free superhydrophilic and antifogging properties of e-beam evaporated TiO<sub>2</sub> films on glass //Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 420. – P. 83–93.
- 12. Abubakar S. et al. The gamma irradiation responses of yttrium oxide capacitors and first assessment usage in radiation sensors //Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – Vol. 258. – P. 44-48.

# ФАЗА Fe<sup>7+</sup> ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНУДІҢ ЖҰҚА ТіО<sub>2</sub> ҚАБЫРШАҚТАРЫНА ҚҰРЫЛЫМДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

<sup>1,2)</sup> А.Л. Козловский, <sup>3)</sup> К. Дукенбаев, <sup>1,2)</sup> М.В. Здоровец, <sup>1)</sup> К.К. Кадыржанов

Л.Н. Гумилев атындагы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
<sup>2)</sup> Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
<sup>3)</sup> Назарбаев Университетінің Инженерия мектебі, Астана, Қазақстан

620 нм қалыңдығы бар TiO<sub>2</sub> негізіндегі наноқұрылымды пленкалар магнетронды шашырау арқылы алынды. Сынамалар 85 МэВ энергиясы бар Fe<sup>7+</sup> иондары бар Ядролық физика институтының Астана қаласындағы филиалының ауыр еріткіш үдеткіші ДЦ-60-та 1×10<sup>11</sup>-ден 1×10<sup>14</sup> ион/см<sup>2</sup> -ге дейін сәулелендірілді. Сәулелік дозада жұқа пленкалар құрылымында ақаулардың шоғырлануындағы өзгерістердің тәуелділігі белгіленді. Төмендету дифракционды шыңдардың қарқындылығы құрылымдағы микро қажалудың өсуін, сондай-ақ бұзылу аймақтарын қалыптастыруды көрсетеді. Сәулеленудің аморфтануға және кристалдық құрылымның бұзылуына әсерін бағалау жаңартылған Гриффит өлшемі бойынша жүргізілді. Сәулелену нәтижесінде кристалл дәрежесінің төмендеуі құрылымда аморфты қосындылар пайда болуына және жұқа қабыршақтардың сәулелену қарсылығын төмендеуге әкеп соқтырады.

# INFLUENCE OF IRRADIATION WITH Fe<sup>7+</sup> IONS ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TiO<sub>2</sub> FILMS

<sup>1,2)</sup> A.L. Kozlovskiy, <sup>1,2)</sup> M.V. Zdorovets, <sup>3)</sup> K. Dukenbyev, <sup>1)</sup> K.K. Kadyrzhanov

<sup>1)</sup> Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
<sup>2)</sup> Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
<sup>3)</sup> School of Engineering, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

Nanostructured films based on TiO<sub>2</sub> with a thickness of 620 nm were obtained by magnetron sputtering. The samples were irradiated at the DC-60 heavy ion accelerator of the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics with Fe<sup>7+</sup> ions with an energy of 85 MeV at the fluence of  $1 \times 10^{11}$  to  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. The dependences of the change in defects concentration in the structure of thin films from the irradiation dose are established. A decrease in intensities of diffraction peaks indicates an increase in microdistortions in the structure, as well as the formation of regions of disorder. Evaluation of the effect of irradiation on amorphization and destruction of the crystal structure was carried out using a modified Griffiths criterion. It has been established that a decrease in the degree of crystallinity as a result of irradiation leads to the formation of amorphous inclusions in the structure and a decrease in the radiation resistance of thin films.