

Формирование дефектов в двумерных наноструктурах на основе углерода под действием ионного облучения

Ю.В. Балакшин^{1,*}, Д.К. Миннебаев^{1,2}, О.М. Марченко^{1,3}, А.Д. Шпорин^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобелевца
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

(Поступила в редакцию 24.04.2023; подписана в печать 25.04.2023)

В работе было исследовано влияние энергии налетающих частиц, переданной атомам мишени, на разрушение структуры графенового покрытия, осажденного на медную фольгу. Облучение графенового покрытия проводилось с использованием ионов He^+ и Ar^+ при энергии 100 кэВ при комнатной температуре образца. Исследование структуры мишеней до и после облучения проводилось методом комбинационного рассеяния света. Моделирование потерь энергии налетающими ионами при взаимодействии с атомами мишени проводилось методом Монте-Карло в приближении бинарных столкновений. Было показано, что основным механизмом разрушения графенового покрытия в процессе облучения является упругое взаимодействие налетающих частиц с атомами мишени.

PACS: 61.72.Cc УДК: 538.975

Ключевые слова: ионное облучение, углеродные покрытия, дефектообразование, комбинационное рассеяние света.

ВВЕДЕНИЕ

Основными механизмами потерь энергии налетающей частицей, рассматриваются неупругие соударения с электронами и упругие соударения с ядрами атомов. Неупругие соударения с ядрами и упругие столкновения с электронами не играют заметной роли в диапазоне энергий от десятков до сотен килоэлектронвольт, наиболее применяемом при ионной имплантации. Модель Линдхарда, Шарфа и Шютта основанная на работах Бетте и Блоха[1, 2] описывает взаимодействие ионов с ядрами и электронной системой мишени как два независимых аддитивных процесса. Предполагается, что электронное торможение обусловлено возбуждением или удалением электронов из атомов. Передача импульса в данном процессе мала в силу малой массы электрона. Ядерные потери энергии объясняются упругими соударениями с ядрами атомов мишени с передачей как энергии, так и импульса. Ядерные столкновения отклоняют налетающую частицу от первоначального направления распространения, при этом атомы мишени так же могут быть смещены. В зависимости от параметров облучения (энергия ионов, масса иона и масса атомов мишени) различное количество атомов мишени будет выбиваться из узлов решетки. Покинувшие свое положение первичные выбитые атомы могут вызвать каскад столкновений, смещая другие атомы и так далее пока при столкновениях будет передаваться энергия достаточная для смещения атома и удаление его на расстояние, превышающее длину

рекомбинации с образовавшейся вакансией. Таким образом вдоль траектории иона происходит накопление дефектов в структуре объемной мишени.

Углерод в sp^2 -гибридизации с толщиной слоя в один атом и составляющий гексагональную кристаллическую решетку называется графеном и представляет большой интерес для науки и техники благодаря ряду его электрофизических свойств. Электрические и оптические свойства графена крайне чувствительны к дефектам в его структуре. Ионное облучение позволяет контролируемо создавать дефекты в упаковке атомов, что является определяющим фактором при изучении влияния дефектов на свойства графеновых покрытий. Процессы дефектообразования в наноструктурированных и объемных материалах различаются по причине разных возможностей рассеивания энергии, привносимой налетающей частицей. Отсутствие рекомбинации вакансий с междоузельными атомами в силу специфики строения графеновой структуры приводит к тому, что каждое смещение атома углерода из равновесного положения приводит к образованию структурного дефекта[3]. Воздействуя температурой, электромагнитным излучением или пропусканием тока возможно влиять на подвижность дефектов и в ряде работ наблюдалось восстановление структуры графенового покрытия[4, 5], однако механизм восстановления на данный момент изучен недостаточно.

Исследования дефектообразования в графеновых покрытиях и влияния дефектов на свойства материала проводятся достаточно интенсивно[6–12]. Локально расположенные дефекты наблюдаются методами сканирующей туннельной и просвечивающей электронной микроскопии, латерально усредненные данные получают с применением комбинационного рассеяния

* balakshiny@gmail.com

света, а также другими методами. Моделирование процессов дефектообразования в наноструктурированных объектах, в частности 2d-материалах, проводится с применением теории функционала плотности в сочетании с аналитическими потенциалами взаимодействия, а также методами молекулярной динамики [13], где большое внимание уделяется накоплению энергии в материале и ее диссипации.

Цель данной работы в изучении влияния переданной атомам мишени налетающими ионами гелия и аргона энергии на разрушение структуры графенового покрытия.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе изучалось дефектообразование в графеновом покрытии, полученном методом газофазного осаждения на медных фольгах типа «М2» с содержанием меди 99.7% и толщиной 50 мкм. Подготовка медной фольги для CVD-осаждения графена включала следующие этапы: удаление остатков примесей с поверхности, промывку дистиллированной водой, очистку ультразвуком сначала в ацетоне, затем в изопропиловом спирте и электрохимическую полировку фольги с последующей циклической очисткой. Графеновое покрытие было осаждено в CVD-реакторе GROW-2S TECH LCC. Полученное покрытие представляло из себя островки из нескольких слоев графена диаметром не менее 2 мкм, изображение, полученное методами сканирующей электронной микроскопии, представлено на рис. 1.

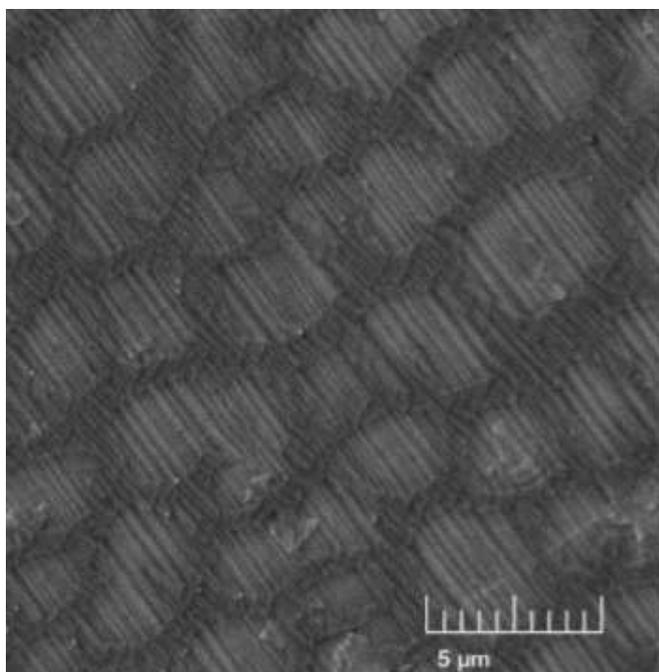


Рис. 1. СЭМ изображение графенового покрытия

Облучение проводилось на ускорительном комплексе НИИЯФ МГУ [14] с применением ионов аргона с флюенсом от 10^{12} до 10^{13} ион/см² и ионов гелия с флюенсом от 10^{13} до 10^{16} ион/см² при энергии 100 кэВ для обоих типов ионов при комнатной температуре мишени. Латеральная однородность флюенса облучения достигалась применением двухосевого высокочастотного сканера пучка. Плотность тока пучка ионов не превышала величину 100 нА/см² для исключения нагрева образца в процессе облучения, температура в процессе облучения контролировалась термодарой.

Исходный и облученные образцы изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС) на установке NTEGRA Spectra с применением лазера с длиной волны 473 нм, мощность пучка не превышала 0.25 мВт, диаметр луча составлял 1 мкм. Моделирование процессов передачи энергии в результате упругих и неупругих столкновений проводилось методом Монте-Карло в приближении бинарных соударений с использованием программы SRIM [15].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры комбинационного рассеяния света были получены от необлученного образца и образцов, облученных ионами гелия и аргона при различных флюенсах с энергией 100 кэВ. Для исходной структуры образца наблюдаются две основные линии: однофоновая мода G с волновым числом 1600 см^{-1} (E_{2g}-симметрия) и двухфоновая мода 2D с волновым числом 2730 см^{-1} (A_{1g}-симметрия). Оценка дефектности структуры графенового покрытия проводилась по поведению функции $f(x) = ID/IG(dpa)$ т.е. зависимости величины отношения интенсивности соответствующего дефектам структуры D пика с волновым числом 1370 см^{-1} к интенсивности однофоновой моды G от величины параметра «смещение на атом» (*dpa*) [16]. На рис. 2 приведены примеры спектров КРС для ионов гелия и аргона и некоторых флюенсов (рис. 2, а) и зависимость $ID/IG(dpa)$ для облученных образцов, дополненная данными из работы [10] (рис. 2, б). Зависимость $ID/IG(dpa)$ демонстрирует три этапа дефектообразования: 1 — образование простых дефектов под действием облучения, 2 — объединение дефектов в высокодефектные области с ростом параметра *dpa*, 3 — разрушение структуры графенового покрытия и переход в форму аморфного углерода. Соотношение флюенса облучения с параметром «смещение на атом» (*dpa*) представлено в табл. 1.

Расчет потерь энергии при прохождении ионов гелия и аргона через графеновое покрытие проводился с применением программы SRIM. Мишень в рассматриваемой модели представляла собой медную подложку с несколькими монослоями углеродного аморфного покрытия. Энергия, требуемая для выбивания атома углерода при столкновении с налетающим ионом, была

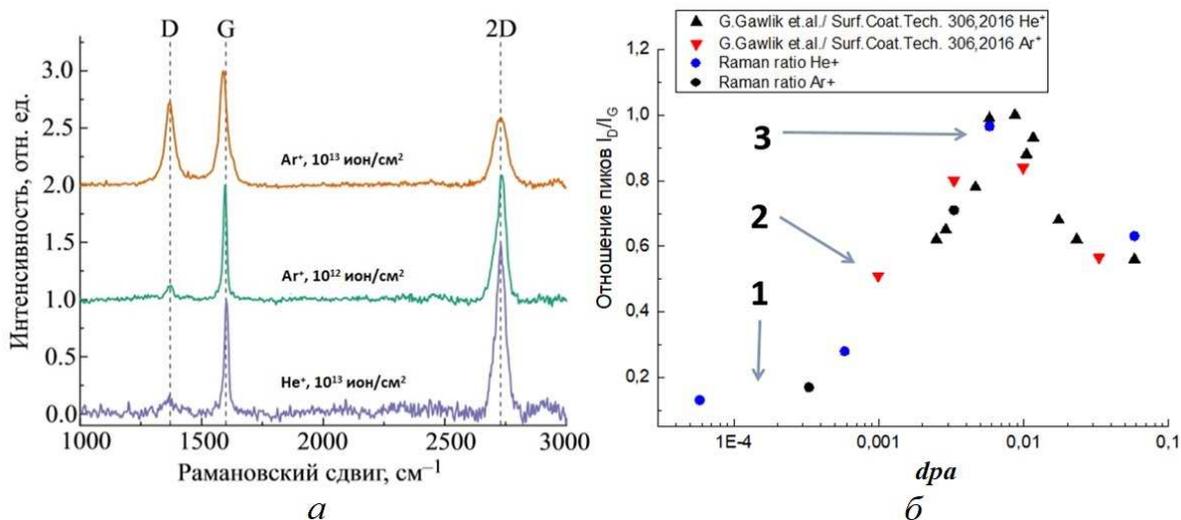


Рис. 2. Пример спектров КРС от облученных образцов (а) и зависимость ID/IG (dpa) (б)

Таблица 1. Соответствие флюенса облучения параметру «смещение на атом»

	10^{12} ион/см ²	10^{13} ион/см ²	10^{14} ион/см ²	10^{15} ион/см ²	10^{16} ион/см ²
He ⁺		0.58×10^{-4}	0.58×10^{-3}	0.58×10^{-2}	0.58×10^{-1}
Ar ⁺	0.33×10^{-3}	0.33×10^{-2}			
	dpa				

установлена в 22 эВ согласно работам [17, 18]. В моделировании применялась модель Норретта–Робинсона–Торренса с потенциалом Циглера–Бирзака–Литтмарка (ZBL) определяющего потери энергии налетающим ионом. Кроме того, рассматривался вклад вторичных процессов на дефектообразование в графеновом покрытии, в частности обратное рассеяние ионов гелия от медной подложки, обратное рассеяние атомов аргона от медной подложки и распыление атомов меди ионами аргона в направлении графенового покрытия. Моделирование процессов рассеяния ионов от поверхности медной мишени в программе SIMNRA показало, что интегральное количество рассеянных в обратную полусферу ионов гелия и аргона не превышает 2% поэтому процесс рассеяния на подложке вносит незначительный вклад в процесс дефектообразования в графеновом покрытии. Согласно [19] и [20] в силу незначительного коэффициента распыления меди под действием ионов гелия, а также недостаточной для выбивания атома углерода энергии распыленных атомов меди под действием облучения ионами аргона вкладом распыленных атомов подложки в дефектообразование графенового покрытия можно также пренебречь.

В табл. 2 представлены результаты моделирования потерь энергии для ионов гелия и аргона при энергии 100 кэВ. Согласно полученным значениям потерь энергии можно сделать вывод, что основным механизмом

Таблица 2. Упругие и неупругие потери энергии ионами гелия и аргона в графеновом покрытии

Тип иона	$(dE/dx)_e$ неупругие эВ/1E15 ат·см ⁻²	$(dE/dx)_n$ упругие эВ/1E15 ат·см ⁻²
He ⁺ 100 кэВ	40.84	0.458
Ar ⁺ 100 кэВ	92.28	87.256

дефектообразования в графеновом покрытии является столкновительный. Так как неупругие потери, связанные со взаимодействием электронных оболочек налетающих ионов и атомов мишени, имеют близкие значения для ионов гелия и аргона, то, в случае разрушения структуры мишени под действием локального нагрева в результате неупругого взаимодействия флюенс облучения не должен значительно отличаться. Согласно спектрам КРС и переходу от флюенса к параметру dpa при рассмотрении функции $ID/IG(dpa)$ близкий параметр разрушения структуры графенового покрытия наблюдается для ионов гелия и аргона при отличии флюенсов на величину около 2 порядков, что соответствует величинам упругих потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние упругих и неупругих потерь энергии при ионном облучении на разрушение структуры графенового покрытия. Методами комбинационного рассеяния света было продемонстрировано влияние параметров ионного облучения на процесс дефектообразования. Применяя методы ком-

пьютерного моделирования, основанные на статистическом подходе в приближении бинарных столкновений, были продемонстрированы этапы дефектообразования в графеновом покрытии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10118), при выполнении работы было использовано оборудование «Ускорительного комплекса МГУ».

-
- [1] Lindhard J., Scharff M., Schiøt H.E. Range concepts and heavy ion ranges // Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 1963. **33**. Iss. 14. 1
 - [2] Lindhard J., Scharff M. // Range concepts and heavy ion ranges // Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 1953. **27**. Iss. 15. 1
 - [3] Garcia-Hernandez M., Coleman J. // *2D Mater.* 2016. **3**.
 - [4] Liu L., Qing M., Wang Y., Chen S. // *J. Mater. Sci. Technol.* **31**. Iss. 6. 599. (2015).
 - [5] Navarro M.X., Delgado R.R., Lagally M.G. // *Fusion Sci. Tech.* **72**. N 4. 713. (2017).
 - [6] Minnebaev D.K., Balakshin Yu.V., Nazarov A.V. // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* **460**. 189. (2019).
 - [7] Tapasztó L., Dobrik G., Nemes-Inczé P. // *Phys. Rev. B.* **78**. 233407. (2008).
 - [8] Gass M.H., Bangert U., Bleloch A.L. // *Nat. Nanotechnol.* **3**, Iss. 11. 676. (2008).
 - [9] Jorio A. // *Phys. Stat. Sol. B.* **247**. N 11-12. 2980. (2010).
 - [10] Gawlik G., Ciepielewski P., Baranowski J. // *Surf. Coat. Tech.* **306 A**. 119. (2016).
 - [11] Gawlik G., Ciepielewski P., Baranowski J. // *Nucl. Instr. Meth. B.* **408**. 228. (2017).
 - [12] Tyagi C., Tripathi., Dey A.B. // *Rad. Phys. Chem.* **192**. Iss. 10. 109923. (2021).
 - [13] Krashennnikov A.V., Nordlund K. // *J. Appl. Phys.* **107**. 071301. (2010).
 - [14] Шемухин А.А., Черных П.Н., Черныш В.С. // *Прикладная физика.* **5**. 59. (2013).
 - [15] Karabeshkin K.V., Karaseov P.A., Titov A.I. // *Semiconductors.* **47**, N 2. 242. (2013).
 - [16] Балакшин Ю.В., Миннебаев Д.К., Воробьева Е.А. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* **3**. 21. (2022).
 - [17] Lehtinen O., Kotakoski J. et.al. // *Phys. Rev. B.* **81** (2010).
 - [18] Tripathi M., Markevich A.V., Boettger R. et. al. // *ACS Nano.* **12**. Iss. 5 (2018).
 - [19] Yamamura Y., Tawara H. // NIFS-DATA. 1995. **23**.
 - [20] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под редакцией Р. Бериша. Мир, 1984.

Defect formation in two-dimensional nanostructures based on carbon under ion irradiation

Yu.V. Balakshin^{1,a}, D.K. Minnebaev^{1,2}, O.M. Marchenko^{1,3}, A.D. Shporin^{1,2}

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow, 119991, Russia

²Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow, 119991, Russia

³NUST MISIS. Moscow, 119049, Russia

E-mail: ^abalakshiny@gmail.com

In this work, the influence of incident particles energy transferred to the target atoms on the destruction of a graphene coating deposited on copper foil was studied. The graphene coating was irradiated using He⁺ and Ar⁺ ions at an energy of 100 keV at room temperature of the sample. The study of the target structure before and after irradiation was carried out by the method of Raman scattering of light. The simulation of energy loss by incident ions during interaction with target atoms was carried out by the Monte Carlo method in the approximation of binary collisions. It was shown that the main mechanism of destruction of the graphene coating during irradiation is the elastic interaction of the incident particles with the target atoms.

PACS: 61.72.Cc.

Keywords: ion irradiation, carbon coatings, defect formation, Raman scattering.

Received 24 April 2023.

Сведения об авторах

1. Балакшин Юрий Викторович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-37-70, e-mail: balakshiny@gmail.com.
2. Миннебаев Дамир Кашифович — инженер ускорителя НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, инженер Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; e-mail: minnebaev.dk17@physics.msu.ru.
3. Марченко Олег Михайлович — инженер 1-кат. НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, студент НИТУ «МИСиС»; e-mail: oleg.marchenko.99@bk.ru.
4. Шпорин Артем Дмитриевич — программист 1-кат. НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, аспирант Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; e-mail: shporin.ad16@physics.msu.ru.