

УДК 539.534.9:538.971:544.277.4

ОСОБЕННОСТИ ИОННО-КЛАСТЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$

© 2024 г. И. В. Николаев^{а,*}, Н. Г. Коробейщиков^{а,**}

^аНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: i.nikolaev@nsu.ru

**e-mail: korobei@nsu.ru

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 31.10.2023 г.

Рассмотрены особенности обработки поверхности монокристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного ионами неодима, низко- и высокоэнергетическими кластерными ионами аргона. Используются два кардинально отличающихся режима обработки: низкоэнергетический для более эффективного сглаживания поверхности и высокоэнергетический для более эффективного травления мишени. С помощью метода атомно-силовой микроскопии проанализирована топография поверхности мишени до и после ионно-кластерной обработки. Показано, что обработка в низкоэнергетическом режиме сглаживает неровности на поверхности мишени, образованные химико-механической полировкой, при глубине травления менее 100 нм. Проведено сравнение среднеквадратичной шероховатости и максимального перепада высот исходной и обработанных поверхностей калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного ионами неодима. Приведены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной поверхности монокристалла $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ и после ионно-кластерной обработки в различных режимах. Продемонстрировано, что интенсивности пиков калия и гадолиния снижаются после ионно-кластерной обработки в обоих режимах. Значительное снижение концентрации атомов калия в приповерхностном слое мишени объясняется преимущественным распылением калия как более легкого химического элемента. Взаимное снижение концентраций атомов гадолиния и калия может быть объяснено слабыми связями этих атомов в решетке монокристалла $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$.

Ключевые слова: монокристалл $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$, газовый кластер, ионно-кластерный пучок, атомно-силовая микроскопия, морфология поверхности, шероховатость поверхности, распыление поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный состав.

DOI: 10.31857/S1028096024030101, **EDN:** HFDDUI

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-кластерная обработка поверхности различных материалов представляет собой эффективный метод модификации поверхности [1–3]. Этот метод обработки может быть использован для высокоточного послойного анализа неорганических и органических материалов [4–6], эффективного травления и сглаживания поверхности [7–9], в том числе для формирования периодических наноструктур [10–12]. При обработке кластерными ионами происходит коллективное взаимодействие атомов кластера с атомами поверхности мишени. Благодаря малым диаметрам

кластеров (порядка нескольких нанометров) и низкой кинетической энергии атома в кластере (порядка единиц–десятков электронвольт на атом) при воздействии кластеров на поверхность мишени происходит высокое локальное энерговыделение, вызывающее сильные нелинейные эффекты в узкой приповерхностной области с минимальным повреждением структуры [1–3, 13, 14].

Монокристаллы вольфрамата, легированные трехвалентными ионами, широко используются в лазерной технике, оптоэлектронике, солнечных элементах и других приборах благодаря отличному коэффициенту усиления, низкому порогу ге-

нерации, химической стабильности и превосходным фотолюминесцентным свойствами [15–17]. Калий-гадолиниевый вольфрамат, легированный ионами неодима ($\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$, KGW:Nd), является многофункциональным материалом, который применяется в непрерывных твердотельных лазерах, импульсных рамановских лазерах с несколькими длинами волн [18, 19], а также в качестве волноводных пленок [20]. Ранее было показано, что бомбардировка монокристалла KGW:Nd мономерными ионами аргона с энергией 3 кэВ приводит к аморфизации приповерхностного слоя с переходом ионов вольфрама в валентные состояния с более низкой энергией [21].

В настоящей работе приведены результаты обработки поверхности монокристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ низкоэнергетическими и высокоэнергетическими кластерными ионами аргона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы монокристаллов KGW:Nd с размерами $8 \times 7 \times 1$ мм, полученные методом роста из раствора с затравкой сверху. Образцы были предварительно отполированы химико-механическим методом с помощью суспензии на водной основе с алмазным абразивом субмикронного размера. Несмотря на то что химико-механическая полировка позволяет получать сверхгладкую поверхность монокристаллов KGW:Nd со среднеквадратичной шероховатостью R_q менее 0.3 нм, она неизбежно приводит к формированию приповерхностного поврежденного слоя [22, 23].

Для формирования кластеров использовали аргон особой чистоты — не менее 99.999%, что гарантированно обеспечивало формирование беспримесных кластеров Ar [24]. Формирование ионно-кластерного пучка на экспериментальной установке КЛИУС кратко описано в [25]. Обработку монокристаллов KGW:Nd осуществляли при нормальном угле падения кластерных ионов на поверхность мишени. Для контроля параметров ионно-кластерного пучка, таких как распределение по размерам и средний размер кластеров, использовали времяпролетную диагностику [26].

Известно, что распыление поверхности мишени определяется удельной энергией кластеров [27–29]. На основе результатов, полученных ранее [27], были выбраны два кардинально отличающихся режима обработки: обработка низкоэнергетическими кластерными ионами аргона с энергией около 10 эВ/атом, обеспечивающая наиболее эффективное сглаживание поверхности; обработка высокоэнергетическими кластерными ионами аргона с энергией около 10^5 эВ/атом, обеспечивающая высокую эффективность распыления. Для определения глубины травления часть поверхности образца прикрывали диафрагмой, формировалась ступенька травления — перепад высот между исходной и стравленной областями. Параметры режимов обработки приведены в табл. 1. Дозы облучения для режимов подбирали таким образом, чтобы обеспечить близкие глубины травления. Однако в высокоэнергетическом режиме коэффициенты распыления KGW существенно отличались от других материалов [30], что привело к заметной разнице глубин распыления.

Топографию поверхности образцов до и после ионно-кластерной обработки и глубину травления измеряли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima HD (NT-MDT, Россия) с использованием зондов ETALON HA_C Scan-Sens (NT-MDT, Россия) с радиусом закругления менее 10 нм. Размер области сканирования составлял 10×10 мкм с пространственным разрешением 1024×1024 пикселей. Для повышения достоверности результатов измерения проводили в разных областях мишени, расположенных на расстоянии нескольких миллиметров друг от друга.

Для анализа элементного состава поверхности монокристаллов KGW:Nd до и после кластерной бомбардировки использовали фотоэлектронный спектрометр SPECS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия) с источником излучения AlK_α ($h\nu = 1487$ эВ, 150 Вт) и полусферический анализатор ФОИБОС-150-МКД-9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены АСМ-изображения исходной поверхности монокристалла

Таблица 1. Параметры режимов обработки поверхности монокристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ ионно-кластерным пучком аргона

Режим обработки	Энергия атома в кластере E/N_{mean} , эВ/атом	Доза облучения, 10^{15} см $^{-2}$	Глубина травления (H), нм
1	10	20	80
2	105	2.5	45

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ и после обработки кластерными ионами аргона. На исходной поверхности наблюдается набор параллельных неровностей амплитудой около 1 нм, что характерно для обработки механической полировкой (рис. 1а). Обработка низкоэнергетическими кластерными ионами аргона приводит к эффективному сглаживанию поверхности (рис. 1б). После высокоэнергетической обработки исходная поверхность также изменяется, максимальный перепад высот увеличивается (рис. 1в). Указанные особенности

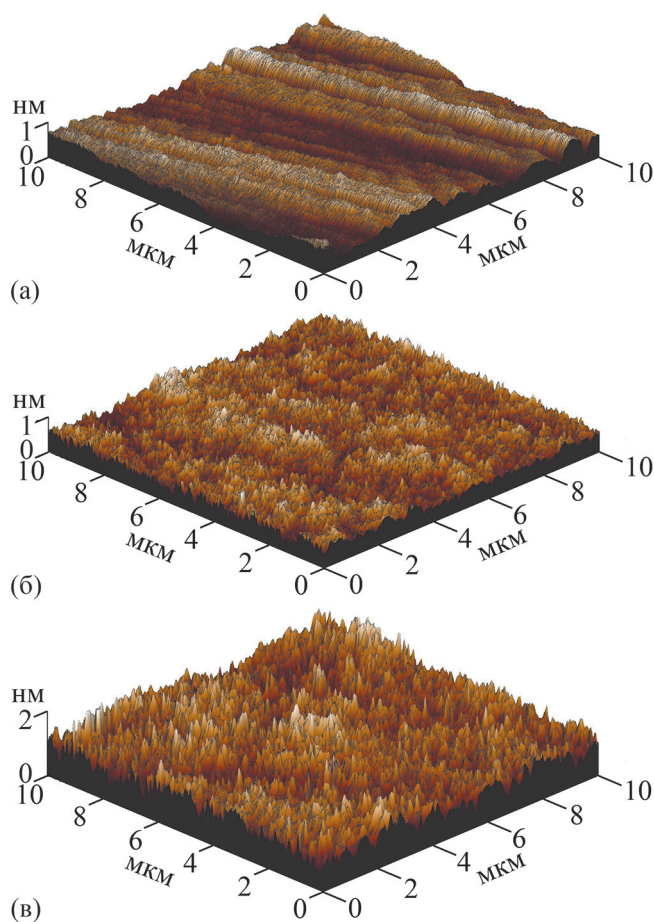


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности 10×10 мкм монокристалла KGW:Nd : а – исходной; б – после обработки низкоэнергетическими кластерными ионами аргона; в – после обработки высокоэнергетическими кластерными ионами аргона.

были отмечены ранее при обработке поверхности других материалов [25] и обусловлены особенностями энергообмена при столкновениях газовых кластеров с твердой поверхностью в указанных режимах [31]. Дополнительно были рассчитаны параметры шероховатости, которые представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, несмотря на то, что максимальный перепад высот R_t после низкоэнергетической ионно-кластерной обработки не изменился, среднеквадратичная шероховатость R_q снизилась на 10%. После обработки высокоэнергетическими кластерными ионами аргона максимальный перепад высот R_t увеличивается в 1.5 раза, а среднеквадратичная шероховатость R_q – на 30%. Стоит отметить, что высокоэнергетический режим обработки можно применять для эффективного стравливания приповерхностного поврежденного слоя с последующим сглаживанием поверхности мишени в низкоэнергетическом режиме обработки.

На рис. 2 продемонстрированы рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной и обработанных поверхностей калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного ионами неодима. Там же для сравнения показан спектр монокристалла чистого $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. Как после низкоэнергетической, так и после высокоэнергетической обработки наблюдается значительное снижение интенсивности пика калия и небольшое уменьшение интенсивности пика гадолиния. Снижение концентрации атомов калия после обработки можно объяснить преимущественным распылением калия как более легкого химического элемента, что также наблюдается в фотоэлектронных спектрах образцов боридов, нитридов и оксидов металлов [32]. Как отмечается в [32], в результате ионного облучения происходит ионно-стимулированное смещение атомов и образование субстехиометрических стабильных фаз. Дополнительно можно отметить, что снижение концентраций как калия, так и гадолиния может быть связано со структурой монокристалла KGW:Nd . Как показано в [33], атомы калия и гадолиния слабо связаны в кристаллической решетке KGW:Nd в отличие от сильно связанных соединений W-O .

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности монокристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ до и после обработки кластерными ионами аргона

Режим обработки	Среднеквадратичная шероховатость R_q , нм	Максимальный перепад высот R_t , нм
0 (исходный)	0.20	1.3
1	0.18	1.3
2	0.26	2.0

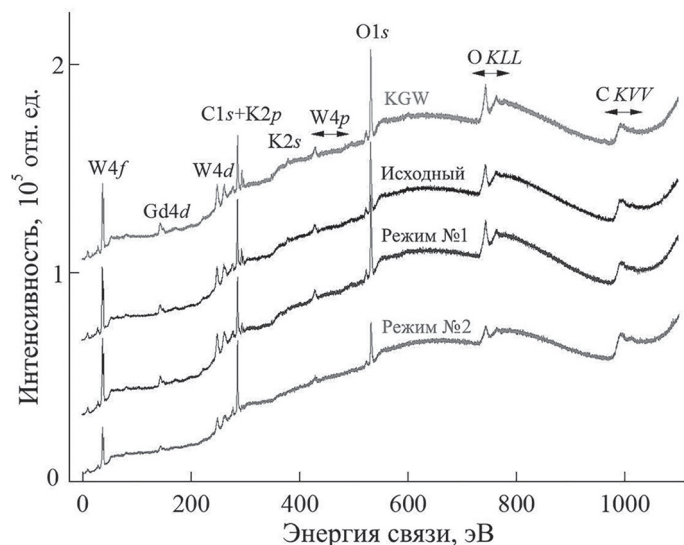


Рис. 2. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных поверхностей KGW и KGW:Nd и обработанных поверхностей KGW:Nd в различных режимах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты исследования обработки кластерными ионами аргона поверхности монокристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$. Показано, что низкоэнергетические атомы аргона сглаживают неровности на поверхности монокристалла KGW:Nd, вследствие чего среднеквадратичная шероховатость снижается на 10%. Глубина травления не превышает 100 нм. Наблюдается значительное снижение концентрации атомов калия в приповерхностном слое мишени после ионно-кластерной обработки, что может быть результатом преимущественного распыления атомов калия как более легких, так и слабосвязанных в кристаллической структуре монокристалла $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00046) в части подготовки и обработки образцов и Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSUS-2020-0039) в части анализа образцов с использованием оборудования ЦКП "Прикладная физика" НГУ.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamada I. Materials Processing by Cluster ion Beams: History, Technology, and Applications. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2016.
2. Popok V.N., Barke I., Campbell E.E.B., Meiwes-Broer K.-H. // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.05.002>
3. Иешкин А.Е., Толстогоузов А.Б., Коробейщиков Н.Г., Пеленович В.О., Черныш В.С. // Успехи физических наук. 2022. Т. 192. С. 722. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.06.038994> (Ieshkin A.E., Tolstoguzov A.B., Korobeishchikov N.G., Pelenovich V.O., Chernysh V.S. // Phys-Usp. 2022. V. 65. No. 7. P. 677. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.06.038994>)
4. Lee J.L.S., Ninomiya S., Matsuo J., Gilmore I.S., Seah M.P., Shard A.G. // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 98. <https://doi.org/10.1021/ac901045q>
5. Delcorte A., Garrison B.J., Hamraoui K. // Surf. Interface Anal. 2011. V. 43. P. 16. <https://doi.org/10.1002/sia.3405>
6. Yancey D.F., Reinhardt C. // J. Electron Spectrosc. 2019. V. 231. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.01.005>
7. Insepov Z., Yamada I., Sosnowski M. // Mater. Chem. Phys. 1998. V. 54. P. 234. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00032-7)
8. Teo E.J., Toyoda N., Yang C., Bettiol A.A., Teng J.H. // Appl. Phys. A. 2014. V. 117. P. 719. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8728-1>
9. Коробейщиков Н.Г., Николаев И.В., Роевко М.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 30. <https://doi.org/10.21883/PJTf.2019.06.47496.17646> (Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No.3. P. 274. <https://doi.org/10.1134/S1063785019030295>)
10. Toyoda N., Tilakaratne B., Saleem I., Chu W.K. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. P. 020901. <https://doi.org/10.1063/1.5030500>
11. Zeng X., Pelenovich V., Xing B., Rakhimov R., Zuo W., Tolstoguzov A., Liu C., Fu D., Xiao X. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 383. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.29>
12. Kireev D.S., Ieshkin A.E., Shemukhin A.A. // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. P. 409. <https://doi.org/10.1134/S1063785020050065>

13. Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M., Chau S., Mack M., Harrison S., Svrluga R., Khoury J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.084>
14. Ieshkin A.E., Kireev D.S., Ermakov Yu.A., Trifonov A.S., Presnov D.E., Garshev A.V., Anufriev Yu.V., Prokhorova I.G., Krupenin V.A., Chernysh V.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 421. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.019>
15. Cano-Torres J.M., Serrano M.D., Zaldo C., Rico M., Mateos X., Liu J., Griebner U., Petrov V., Valle F.J., Galán M., Viera G. // J. Opt. Soc. Am. 2006. V. 23. P. 2494. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.002494>
16. Brenier A. // J. Quant. Elect. 2011. V. 47. P. 279. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/11/115819>
17. Zhang W., Zhang R., Yang S., Wang R., Na L., Hua R. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 122. P. 110689. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110689>
18. Chandra Talukder R., Zubaer Eibna Halim Md., Waritanant T., Major A. // Opt. Lett. 2016. V. 41. P. 3810. <https://doi.org/10.1364/OL.41.003810>
19. Loiko P.A., Yumashev K.V., Kuleshov N.V., Savitski V.G., Calvez S., Burns D., Pavlyuk A.A. // Opt. Express. 2009. V. 17. P. 23536. <https://doi.org/10.1364/OE.17.023536>
20. Atanasov P.A., Okato T., Tomov R.I., Obara M. // Thin Solid Films. 2004. V. 453–454. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.089>
21. Atuchin V.V., Kesler V.G., Maklakova N.Yu., Pokrovsky L.D., Sheglov D.V. // Eur. Phys. J. B. 2006. V. 51. P. 293. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2006-00208-8>
22. Shen J., Liu S., Yi K., He H., Shao J., Fan Z. // Optik. 2005. V. 116. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2005.02.002>
23. Lee J., Kim J.C., Kim J., Singh R.K., Arjunan A.C., Lee H. // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 516. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.002>
24. Korobeishchikov N.G., Zarvin A.E., Madirbaev V.Z., Sharafutdinov R.G. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. V. 25. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11090-004-3132-9>
25. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A., Atuchin V.V. // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. P. 833. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2256-3>
26. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1115. P. 032016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032016>
27. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Tolstogousov A., Pelenovich V., Fu D.J. // Surf. Interfaces. 2021. V. 27. P. 101520. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101520>
28. Seah M.P. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 12622. <https://doi.org/10.1021/jp402684c>
29. Cumpson P.J., Portoles J.F., Barlow A.J., Sano N. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 124313. <http://doi.org/10.1063/1.4823815>
30. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Kapishnikov A.V., Tolstogousov A., Fu D.J. // Mater. Res. Bull. 2023. V. 158. P. 112082. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112082>
31. Korobeishchikov N.G., Stishenko P.V., Nikolaev I.V., Yakovlev V.V. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2022. V. 42. P. 1223. <http://doi.org/10.1007/s11090-022-10286-8>
32. Greczynski G., Hultman L. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 542. P. 148599. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148599>
33. Macalik L., Kaczmarek S.M., Leniec G., Hanuza J., Pietraszko A., Bodziony T., Skibiński T. // Sci. Jet. 2015. V. 4. P. 122.

Features of Cluster Ion Treatment of the Surface of KGd(WO₄)₂:Nd Single Crystal

I. V. Nikolaev^{1,*}, N. G. Korobeishchikov^{1,**}

¹Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: i.nikolaev@nsu.ru

**e-mail: korobei@nsu.ru

The features of the surface treatment of single crystals of potassium gadolinium tungstate doped with neodymium ions with low- and high-energy cluster argon ions are considered. Two radically different treatment modes were used: low-energy for more efficient surface smoothing and high-energy for more efficient target etching. Using atomic force microscopy, the topography of the target surface was analyzed before and after cluster ion treatment. Treatment in a low-energy mode was shown to smooth out irregularities on the target surface formed by chemical-mechanical polishing at an etching depth of less than 100 nm. The root-mean-square roughness and maximum height difference of the initial and treated surfaces of potassium gadolinium tungstate doped with neodymium ions were compared. Survey X-ray photoelectron spectra of the initial surface of a KGd(WO₄)₂:Nd single crystal and after the cluster ion treatment in different modes are presented. The intensities of the potassium and gadolinium peaks were shown to decrease after cluster ion treatment in both modes. A significant decrease in the concentration of potassium atoms in the subsurface layer of the target is explained by the predominant sputtering of potassium as a lighter chemical element. The mutual decrease in the concentrations of gadolinium and potassium atoms can be explained by the weak bonds of these atoms in the lattice of the KGd(WO₄)₂:Nd single crystal.

Keywords: KGd(WO₄)₂:Nd single crystal, gas cluster, cluster ion beam, atomic force microscopy, surface morphology, surface roughness, surface sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy, elemental composition.