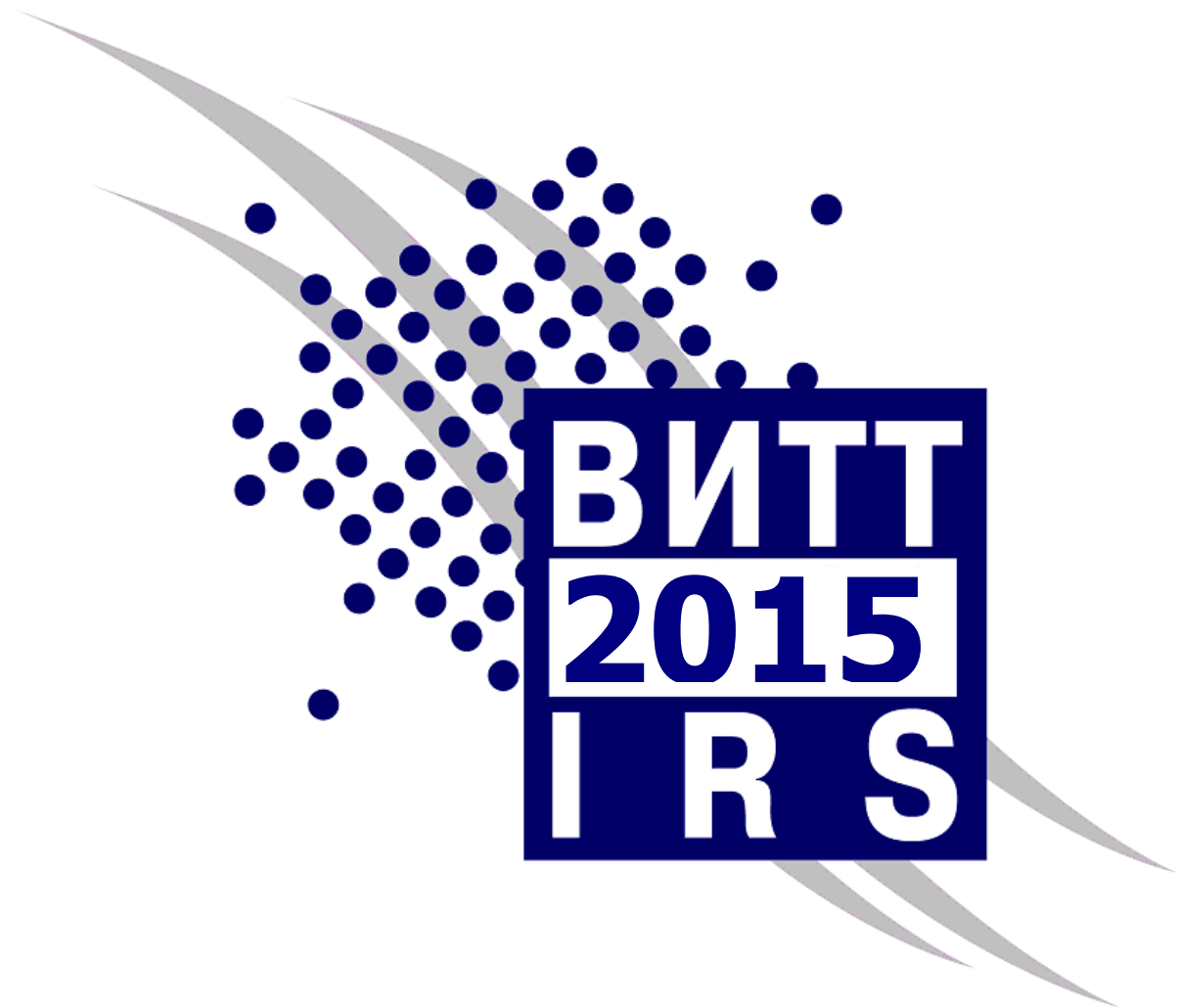


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS



БИТТ-2015

Материалы
11-й Международной
конференции
Минск, Беларусь
23-25 сентября 2015 г.

IRS-2015

Proceedings
of the 11th International
Conference
Minsk, Belarus
September 23-25, 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 11-й Международной конференции
Минск, Беларусь, 23–25 сентября 2015 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 11th International Conference
Minsk, Belarus, September 23-25, 2015

Минск
Издательский центр БГУ
2015

УДК 538.97- 405(06)
ББК 22.37я431
В 40

Редакционная коллегия:
профессор доктор физико-математических наук
В.М. Анищик (отв. ред.);
профессор доктор физико-математических наук *В.В. Углов*;
кандидат физико-математических наук *Л.В. Баран*;
кандидат физико-математических наук *И.И. Азарко*

В 40 **Взаимодействие** излучений с твердым телом = Interaction of Radiation with Solids: материалы 11-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 23-25 сент. 2015 г. / редкол.: В.М. Анищик (отв.ред.) [и др.]. — Минск: Изд. центр БГУ, 2015. - 438 с. ISBN 978-985-553-304-8.

В сборнике приведены доклады, представленные на 11-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (23-25 сентября 2015 г., Минск) и охватывающие следующие тематики: процессы взаимодействия излучений с твердым телом, радиационные эффекты в твердом теле, пучковые методы формирования наноматериалов и наноструктур, модификация свойств материалов, структура и свойства покрытий, оборудование для радиационных технологий.

Адресуется научным сотрудникам и студентам естественнонаучных факультетов вузов.

УДК 538.97- 405(06)
ББК 22.37я431

ISBN 978-985-553-304-8

© БГУ, 2015
© Оформление. РУП «Издательский центр БГУ», 2015

Программный комитет

Абламейко С.В. - председатель
(Беларусь)
Анищик В.М. - зам. пред.
(Беларусь)
Комаров Ф.Ф. - зам. пред.
(Беларусь)
Баран Л.В. – ученый секретарь
(Беларусь)

Асташинский В.М. (Беларусь)
Белый А.В. (Беларусь)
Бондаренко Г.Г. (Россия)
Веш В. (Германия)
Гапоненко С.В. (Беларусь)
Григонис А. (Литва)
Жук Е. (Польша)
Жуковский П. (Польша)
Кадыржанов К.К. (Казахстан)
Коваль Н.Н. (Россия)
Коршунов Ф.П. (Беларусь)
Лигачев А.Е. (Россия)
Неклюдов И.М. (Украина)
Овчинников В.В. (Россия)
Пилипенко В.А. (Беларусь)
Погребняк А.Д. (Украина)
Похил Г.П. (Россия)
Ремнев Г.Е. (Россия)
Скуратов В.А. (Россия)
Углов В.В. (Беларусь)
Федосюк В.М. (Беларусь)
Шулов В.А. (Россия)

Оргкомитет конференции

Азарко И.И.
Гусакова С.В.
Поляк Н.И.
Русальский Д.П.
Ходасевич В.В.
Черенда Н.Н.

Program Committee

Ablameiko S.V. - Chairman
(Belarus)
Anishchik V.M. - Deputy Chairman
(Belarus)
Komarov F.F. - Deputy Chairman
(Belarus)
Baran L.V. – Scientific Secretary
(Belarus)

Astashinskij V.M. (Belarus)
Bondarenko G.G. (Russia)
Byeli A.V. (Belarus)
Fedosyuk V.M. (Belarus)
Gaponenko S.V. (Belarus)
Grigonis A. (Lithuania)
Kadyrzhанov K.K. (Kazakhstan)
Korshunov F.P. (Belarus)
Koval N.N. (Russia)
Ligachev A.E. (Russia)
Neklyudov I.M. (Ukraine)
Ovchinnikov V.V. (Russia)
Pilipenko V.A. (Belarus)
Pogrebnyak A.D. (Ukraine)
Pokhil G.P. (Russia)
Remnev G.E. (Russia)
Skuratov V.A. (Russia)
Shulov V.A. (Russia)
Uglov V.V. (Belarus)
Wesch W. (Germany)
Zuk J. (Poland)
Zhukovski P. (Poland)

Organizing Committee

Azarko I.I.
Gusakova S.V.
Poliak N.I.
Rusalsky D.P.
Hodasevich V.V.
Cherenda N.N.

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| <u>Секция 1</u> | |
| <u>Процессы взаимодействия излучений и плазмы с твердым телом</u> | |
| N.N. Kolchevsky, P.V. Petrov Diffraction Limit of Refractive Compound Lens..... | 13 |
| N.N. Kolchevsky, P.V. Petrov Phoenix Lens for Neutron and X-rays..... | 15 |
| Rukhsana Kouser, G. Tasneem, M. Saleem Shahzad, Amjad Ali, Shafiq-ur-Rehman and M.H. Nasim Quantum Statistical Model for Hot Dense Matter..... | 17 |
| Н.Е. Актаев, Г.Е. Ремнев Моделирование диффузии в приповерхностном слое кремния при воздействии импульсного мощного ионного пучка..... | 20 |
| Yury Varaksa, George Sinitsyn, Mikhail Khodasevich, Anatol Yasukevich, Maksim Demesh, Vladimir Aseev Temperature Dependence of Green Upconversion Fluorescence of Fluorophosphate and Tellurite-Barium Glasses for Application in Temperature Sensors..... | 23 |
| V.O. Yukhymchyk, P.M. Lytvyn, A.A. Korchovi, P.N. Okholin, V.I. Glotov, V.S. Lysenko, T.M. Nazarova, M. Shayesteh, R. Duffy, A.N. Nazarov RF Plasma Effect on Amorphous Thin Ion-Implanted Layers of n- and p-Type Germanium: Raman and AFM Research..... | 25 |
| В.В. Асташинский, М.И. Богач, А.В. Бурачевский Моделирование упругих полей напряжений дюралюминиевой преграды, возникающих в процессе воздействия макрочастиц, ускоренных комбинированной газоразрядной установкой..... | 28 |
| В.М. Асташинский, Р.С. Кудактин, А.М. Кузьмицкий Формирование структурно-фазовых состояний, содержащих силициды Ti и W, в стали воздействием компрессионными плазменными потоками..... | 31 |
| Г.Д. Ивлев, В.А. Зайков, И.М. Климович, О.Р. Людчик Воздействие наноимпульсного лазерного излучения на тонкие пленки TiAlN/Si..... | 33 |
| Т.К. Барабаш, А.Г. Масловская Анализ методом фрактальной параметризации эволюции геометрии доменных структур сегнетоэлектриков при электронном облучении..... | 36 |
| Н.Е. Быковский, Ю.В. Сенатский, Е.В. Заведеев, В.Г. Ральченко Изменения структуры поверхности кристалла YAG под действием наносекундных импульсов широкополосного лазерного излучения: морфология кратеров и деформация материала..... | 39 |
| В.И. Варнина, Л.С. Марченко, М.Б. Пинковская, М.И. Старчик, Г.Г. Шматко Образование слоистых структур в кремнии, облученном высокоэнергетическими ионами гелия..... | 42 |
| В.Н. Василец, Ю.М. Шульга, Д.П. Кирюхин, Г.Н. Савенков Применение фото- и гамма-излучений для синтеза полимерных композитов с графеном... | 45 |
| С.В. Васильев, Н.В. Жаркий, А.Ю. Иванов Использование дифракции волн СВЧ-диапазона для диагностики зоны деструкции при лазерной обработке материалов..... | 48 |
| В.К. Гончаров, К.В. Козадаев Кинетика конденсации плазменных факелов металлов, возникающих под действием наносекундных лазерных импульсов при атмосферном давлении..... | 51 |
| Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич Комбинированный нагрев монокристаллического кремния нано- и миллисекундными импульсами лазерного излучения..... | 54 |

| | |
|---|----|
| М.Г. Кистенева, В.Г. Дю, С.М. Шандаров, Е.С. Худякова, С.В. Смирнов, Ю.Ф. Каргин Влияние воздействия последовательной засветки коротковолновым и длинноволновым излучением на оптическое поглощение в легированных алюминием кристаллах титаната висмута..... | 56 |
| А.К. Кулешов, Н.Н. Черенда, Е.А. Крутилина, В.М. Асташинский, В.М. Анищик, М. Опеляк, Ч. Карват Азотирование сплавленных поверхностных слоев твердого сплава под воздействием компрессионных плазменных потоков..... | 59 |
| А.И. Купчишин Каскадно-вероятностный метод моделирования прохождения частиц через вещество. Связь с цепями Маркова, уравнениями типа Больцмана..... | 61 |
| А.Я. Лейви, К.А. Талала, А.П. Яловец Диффузионный массоперенос при плазменной обработке металлов..... | 65 |
| Зунг Ван Лы (Вьетнам), И.Д. Феранчук Равномерно-пригодное приближение для описания электрон-фононного взаимодействия..... | 67 |
| А.Я. Лейви, Н.Н. Черенда, В.В. Углов, А.П. Яловец Влияние ударно-сжатого слоя на массоперенос при обработке компрессионными плазменными потоками..... | 70 |
| И.Л. Лобач, А.И. Бенедиктович Параметрическое рентгеновское излучение на поликристалле..... | 73 |
| А.Н. Поляков, М.А. Степович, Д.В. Туртин Определение подвижности экситонов в нитриде галлия по результатам измерений катодолюминесценции..... | 76 |
| А.В. Романов, М.А. Степович Моделирование спектров рентгеновской флуоресценции..... | 79 |
| А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич, Т.А. Железнякова, В.А. Базылевич Закономерности отражения лазерного излучения шероховатой металлической поверхностью..... | 82 |

Секция 2

Радиационные эффекты в твердом теле

| | |
|---|-----|
| Bulent Buyuk, Meral Cengiz, A. Beril Tugrul, S. Cagri Ozer, S.B. Lastovski, Onuralp Yucel, Gultekin Goller, Filiz C. Sahin Neutron Irradiation Effects on Spark Plasma Sintered Boron Carbide..... | 85 |
| Shafiq-ur-Rehman, R. Kouser, R. Tariq Nazir, Z. Manzoor, G. Tasneem, N. Jehan, M.H. Nasim and M. Salahuddin Radiation Assisted Thermonuclear Burn Wave Dynamics in Heavy Ion Fast Ignition of Cylindrical DT Fuel Target..... | 88 |
| Arno Janse van Vuuren, Vladimir Skuratov, Vladimir Uglov, Alexander Sohatsky Swift Heavy Ion Irradiation Effects on He Agglomeration in ZrN and TiZrN Ceramics..... | 91 |
| Elke Wendler, Enrico Treiber, Julia Baldauf, Steffen Wolf, Akito Kuramata, Carsten Ronning Radiation Effects in Ion Implanted β -Ga ₂ O ₃ | 93 |
| S.V. Zlotski, V.A. Skuratov, J.O."Connell, J.H. Neethling, V.M. Anishchik Microstructure and Phase Transformations in the ODS Alloys Irradiated by Swift Heavy Ions..... | 95 |
| В.В. Базаров, В.И. Нухдин, В.В. Валеев, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин, А.Л. Степанов Сравнительные наблюдения методами спектральной эллипсометрии и дифракции отраженных электронов аморфного кремния, облученного низкими дозами ионов серебра..... | 98 |
| С.В. Власенко, А.И. Бенедиктович, Т.А. Ульяненкова, Ж. О'Коннелл, И. Нитлинг Исследование влияния радиационного облучения на микроструктуру дисперсно-упрочненной оксидами стали..... | 101 |
| А.П. Войтович, В.С. Калинов, Е.Ф. Мартынович, А.П. Ступак, Л.П. Рунец Диффузия и агрегация приповерхностных радиационных дефектов в LiF..... | 104 |
| А.П. Долголенко Дрейфовые барьеры в поле ИК подсветки облученного быстрыми нейтронами кремния... | 107 |

| | |
|---|-----|
| А.П. Долголенко Обобщенные электронные уровни дивакансии при конфигурационной перестройке в кремнии..... | 110 |
| О.В. Конорева, Е.В. Малый, И.В. Петренко, М.Б. Пинковская, В.П. Тартачник Особенности электрофизических характеристик исходных и облученных светодиодов GaP..... | 113 |
| С.В. Константинов, Ф.Ф. Комаров, В.Е. Стрельницкий, А.К. Даулетбекова, А. Альжанова Влияние ионного облучения на структуру и свойства пленок TiN, TiAlN, TiAlYN..... | 116 |
| Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.В. Гусейнов, Е.В. Окулич, И.Н. Антонов, В.К. Васильев, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Д.И. Тетельбаум Исследование стойкости мемристорных структур к ионизирующему и дефектообразующему облучению..... | 119 |
| С.В. Лунев, А.И. Зимич, П.Ф. Назарчук Влияние электронного облучения на электрофизические параметры монокристаллов n-Ge..... | 121 |
| Л.Ф. Макаренко, Е.А. Левчук Моделирование электрических свойств кластеров дефектов в полупроводниках..... | 124 |
| В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко Особенности динамики краевых дислокаций в облученном ферромагнетике..... | 127 |
| С.А. Мискевич, А.Ф. Комаров, В.В. Михайлов, Г.М. Заяц Моделирование воздействия потока нейтронов на характеристики p-n-p биполярных транзисторов..... | 130 |
| В.В. Пилько, А.С. Камышан, Я. Партыка Радиационная стойкость покрытий Ti-Zr-Si-N..... | 133 |
| Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, С.В. Шпаковский, П.С. Бритько, Д.А. Неверовский, С.Б. Ластовский, А. Wiesek Диэлектрические потери структур Al/SiO ₂ /n-Si, облученных электронами с энергией 3.5 МэВ..... | 136 |
| Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.В. Литвинов, В.П. Маркевич, А.Р. Peaker, Н.В. Абросимов, А.С. Камышан, А.В. Гиро, К.А. Соляникова Влияние поверхности на формирование водородосодержащих доноров в твердых растворах германий-кремний..... | 139 |
| В.П. Полтавцева Трекообразование в сплаве Ni-Ti при облучении тяжелыми ионами инертных газов..... | 141 |
| В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, Ю.Н. Янковский Релаксация упругих напряжений вблизи поверхности диазохинонноволачного резиста при ионной имплантации..... | 144 |
| Н.К. Романова, Ш.Х. Гизатулин, А.Л. Мартюшов, Д.А. Накипов, П.В. Чакров, N. Takemoto, N. Kimura, T. Saito, K. Tsuchiya Исследование возможности трансмутационного легирования кремния на реакторе ВВР-К | 147 |
| М.С. Русецкий, Н.М. Казючиц, Л.П. Рогинец Влияние электронного облучения на характеристики электропроводящих слоев алмаза... | 149 |
| А.В. Степанов Влияние упругих возмущений стенки углеродной нанотрубки на каналирование в ней медленных атомных частиц..... | 151 |
| А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, В.В. Валеев, В.В. Базаров, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин Формирование пористого кремния с металлическими наночастицами имплантацией ионами серебра..... | 153 |
| Г.Д. Чирадзе Влияние нейтронного облучения на остаточный фотомеханический эффект в кремнии.... | 156 |
| В.А. Шулов, А.Н. Громов, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев Влияние режимов облучения сильноточными импульсными электронными пучками на процесс кратерообразования поверхности мишеней из титановых сплавов..... | 158 |
| А.С. Якушевич, С.Б. Ластовский, Ю.В. Богатырев, С.С. Грабчиков, Н.А. Василенков, А.Ю. Максимов Расчет эффективности дополнительной защиты микросхем в металлокерамических корпусах от воздействия протонов космического пространства..... | 161 |

Секция 3**Модификация свойств материалов**

| | |
|--|-----|
| V. Bertasius, V. Gulbinas, C. Giansante Photoelectric Characterization of P3HT Polymer/PbS Nanocrystal Composites..... | 164 |
| Marius Franckevičius, Amaresh Mishra, Christopher Steck, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Vidmantas Gulbinas, Peter Pauerle, Michael Grätzel Application of Dopant-Free Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells..... | 166 |
| E. Kovger, R. Karpič, I. Vrubleky, K. Chernyakova, A. Jagminas Effect of Low-Energy Oxygen Plasma Treatment on Photoluminescence of Carbon-Bearing Porous Alumina..... | 168 |
| A.B. Markov Enhancing the Wear Resistance of Ti-6Al-4V Alloy through Electron Beam Assisted Oxygenation..... | 170 |
| Y.M. Shulga, D.P. Kiryukhin, V.N. Vasilets Synthesis and Characterization Polymer Composites Prepared by Low-Temperature Post-Irradiation Polymerization of C ₂ F ₄ in the Presence of Graphene-Like Material..... | 172 |
| Simona Streckaitė, Domantas Peckus, Ramūnas Augulis, Tomas Tamulevičius, Sigita Tamulevičius and Vidmantas Gulbinas Synthesis of Metal Nanoparticles and their Influence on Fluorescence of Organic Material..... | 175 |
| К.В. Алсараева, В.Е. Громов, С.В. Коновалов Влияние электронно-пучковой обработки на усталостную долговечность эвтектического силумина..... | 178 |
| Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.Д. Ивлев Модификация зонной структуры германия для получения прямозонной люминесценции: современное состояние и перспективы..... | 181 |
| А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, А.В. Саченко, П.Н. Романец, Р.В. Конакова, Я.Я. Кудрик, Т.В. Коростинская, А.О. Виноградов, В.С. Слепокуров, А.Б. Атаубаева, В.А. Пилипенко, Т.В. Петлицкая, В.А. Солодуха, А.А. Ходин Особенности температурной зависимости удельного контактного сопротивления омических контактов к p ⁺ -n структурам кремния..... | 184 |
| Д.И. Бринкевич, А.А. Харченко, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев, В.Ф. Валеев, Р.И. Хайбуллин Исследование отражательной способности полиимидных пленок за пределами области имплантации..... | 187 |
| И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Н.Е. Анашкина, И.А. Хабарова Модификация структуры и флотационных свойств геоматериалов с помощью высоковольтных наносекундных импульсов..... | 190 |
| О.А. Быценко, Е.В. Филонова, А.Б. Марков, Н.А. Белова Влияние интенсивных электронных пучков на поверхностные слои современных жаропрочных никелевых сплавов с ионно-плазменными покрытиями различного состава | 193 |
| Н.Г. Валько, С.С. Ануфрик, А.Ю. Иванов, С.В. Васильев Микроструктура гальванических сплавов Zn-Ni, модифицированных лазерным излучением..... | 196 |
| В.Н. Василец, Ю.М. Шульга, С.А. Баскаков, Г.Н. Савенков, В.И. Пакхалюк, М.П. Евстигнеев Нанесение графеновых покрытий на ортопедические полимерные материалы с использованием плазмо-химической обработки..... | 198 |
| А.А. Дешковская, В.П. Комар, И.В. Скорняков Спектроскопическое исследование кварцевых стекол после ионно-лучевой модификации | 200 |
| Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко Особенности взаимодействия фуллеренов с микроволновым излучением..... | 204 |
| Г.П. Гайдар Влияние высокотемпературного отжига на тензотермоэдс и тензосопротивление трансмутационно легированных и обычных кристаллов кремния..... | 207 |
| Г.П. Гайдар, П.И. Баранский Электрофизические свойства трансмутационно легированных кристаллов кремния..... | 210 |

| | |
|---|-----|
| А.Н. Громов, В.А. Шулов, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев Сильноточные импульсные электронные пучки для модифицирования и ремонта лопаток газотурбинного двигателя с перфорационными отверстиями..... | 213 |
| В.А. Доросинец, А. Wiesck Изменение электрофизических свойств монокристаллов SrTiO ₃ после облучения ионами аргона..... | 215 |
| С.М. Дуванов, А.В. Кабышев, А.Г. Valogh Нестационарная диффузия Ti-импланта в модифицированных композитных слоях корунда..... | 217 |
| М.В. Жидков, Ю.Р. Колобов, А.Е. Лигачев, Г.В. Потемкин, О.А. Буреев Топография поверхности магния после обработки ее ионами скандия..... | 220 |
| Ю.Ф. Иванов, К.В. Алсараева, Л.П. Бященко, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, А.Д. Тересов Исследование поверхности усталостного разрушения силумина, подвергнутого воздействию высокоинтенсивным импульсным электронным пучком..... | 222 |
| А.М. Жукешов, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова, Ж.М. Молдабеков, Ж. Рысбекова, С. Бейсембаев, К. Серик Влияние режимов генерации импульсных потоков плазмы на поверхность конструкционной стали..... | 225 |
| Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, С.В. Коновалов, К.В. Алсараева, А.Д. Тересов, В.Е. Громов Усталостная долговечность эвтектического силумина, обработанного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком..... | 227 |
| С.В. Канькин, О.В. Сербин, С.Б. Куцев, М.И. Маркевич, А.М. Чапанов, В.А. Солодуха, Я.А. Соловьев, О.Э. Сарычев, А.Г. Короза, П.П. Першукевич Быстрая термическая обработка гетероструктуры Ni/Si..... | 230 |
| Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, Ю.Х. Ахмадеев, И.В. Лопатин, Е.А. Петрикова, О.В. Крысина, В.В. Шугуров Комплексная модификация поверхности титанового сплава ионно-плазменными методами..... | 232 |
| В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Д.Д. Руренко, Т.Н. Черноок Поверхностные повреждения неорганического стекла при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности..... | 235 |
| А.Л. Козловский, К.К. Кадыржанов, Т.Ю. Мейримова, А.А. Машенцева, М.В. Здоровец, Е.Ю. Канюков, Д.В. Якимчук, А.В. Петров Исследование влияния электронного облучения на проводящие свойства Zn – нанотрубок | 237 |
| В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, В.М. Миронов, Д.В. Миронов, П.В. Перетятку Взаимодействие алюминия с железом и газами воздуха при электроискровом легировании..... | 240 |
| В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, С.А. Бобырь, В.М. Миронов, Д.В. Миронов Взаимодействие графита с порошковым углеродом и жидким азотом под действием тлеющего и искрового разрядов..... | 243 |
| А.Б. Марков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, Е.В. Яковлев, Е.Ю. Гудимова, В.И. Петров Поверхность металлических материалов, облучаемых низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком: морфология и топография..... | 245 |
| О.М. Михалкович, И.И. Ташлыкова-Бушкевич, Ю.С. Яковенко, В.С. Куликаускас, С.М. Барайшук, О.Г. Бобрович, И.С. Ташлыков Морфология и смачиваемость поверхности структур пленка Mo, Al, Al+1at.%Cr/стекло, сформированных ионно-ассистированным осаждением..... | 248 |
| В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова Фотоанизотропия слоев композиции ЖК мономер-бензальдегидный полимер при линейно-поляризованном УФ облучении..... | 251 |
| В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова Модуляция двулучепреломления ЖК-мономера неполяризованным УФ облучением полимерного ориентанта..... | 254 |
| В.В. Овчинников, С.М. Можаровский, Н.В. Гущина, Ф.Ф. Махинько, Л.И. Кайгородова, Н.И. Колобнев, Л.Б. Хохлатова Восстановление пластичности сплава 1424 (Al-Mg-Li-Zn) под воздействием пучков ускоренных ионов..... | 256 |

| | |
|--|-----|
| С.Т. Пашаян Лазерная модификация поверхности, состава и электрических свойств монокристаллов оксида меди, покрытых пленкой серебра..... | 259 |
| Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов Упрочнение поверхностного слоя силумина электронным пучком..... | 262 |
| А.Д. Погребняк, А.А. Демьяненко, Е.В. Смирнова, Yu. Takeda, H. Amekura, K. Oyoshi, О.В. Соболев, Б.Р. Жоллыбеков Процессы образования сфероидных частиц золота и формирование наночастиц в покрытии AlN-TiB ₂ -TiSi ₂ после отжига с последующей имплантацией..... | 264 |
| А.Г. Князева, М.В. Чепак-Гизбрехт Исследование термодиффузии в процессах модификации поверхности..... | 267 |
| В.И. Попечиц Влияние щелочных добавок на цветоконтрастные характеристики визуализаторов ионизирующего излучения на основе многокомпонентных растворов красителей..... | 270 |
| Л.Ю. Садовская, Т.В. Свиридова, И.И. Азарко, В.Б. Оджаяев, Д.В. Свиридов Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия..... | 272 |
| Ю.П. Снитовский Свойства омических контактов Mo/Si, облученных ионами бора, фосфора, аргона..... | 274 |
| В.А. Солодуха, Ю.П. Снитовский Управляемая трансформация параметров кремниевых биполярных мощных СВЧ-транзисторов ионными пучками..... | 277 |
| Н.Н. Черенда, А.П. Ласковнев, А.В. Басалай, В.И. Шиманский, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий Модификация поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V комбинированным воздействием ионно-плазменных потоков..... | 280 |
| В.А. Шулов, А.Н. Громов, Д.А. Теряев, Г.Г. Ширваньянц, Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, В.А. Фесенко Текстурирование поверхностных слоев мишеней из сплава Ti-6Al-4V при их облучении сильноточными импульсными электронными пучками..... | 283 |

Секция 4

Пучковые методы формирования наноматериалов и наноструктур

| | |
|--|-----|
| J.H. O'Connell, R.A. Rymzhanov, V.A. Skuratov, N.S. Kirilkin, J.H. Neetling Track Interference in Swift Heavy Ion Irradiated Al ₂ O ₃ | 286 |
| Elke Wendler, Paul Gerlach, Philipp Lorenz, Steffen Wolf, Maria Katsikini, Kyriakos Filintoglou, S. Ves, Eleni Paluora, Katharina Lorenz, Luidmila Vlasukova, Oleg Milchanin, Fadei Komarov Formation of GaN nanocrystals in SiO ₂ /Si..... | 289 |
| С.А. Бедин, В.В. Коротков, К.В. Фролов, Д.Л. Загорский Трековые мембраны в получении железосодержащих нанопроволок. Особенности синтеза и некоторые свойства..... | 291 |
| В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев Электронные и ионные потоки частиц в эрозионной лазерной плазме при осаждении алмазоподобных углеродных пленок..... | 294 |
| О.И. Ильин, А.С. Коломийцев, И.Н. Коц, С.А. Лисицын Формирование наноразмерных структур методом локального ионно-стимулированного осаждения..... | 296 |
| А.И. Калинин, С.С. Перепёлкин, В.Е. Стрельницкий Наноразмерная обработка поверхности металлов при бомбардировке тяжёлыми ионами низких энергий..... | 299 |
| В.С. Ковивчак, Т.В. Панова Воздействие мощного ионного пучка на поликристаллические оксиды металлов..... | 302 |
| В.С. Ковивчак, Ю.Г. Кряжев, Е.С. Мартыненко Особенности воздействия мощного ионного пучка на тонкие слои полимеров, нанесенные на массивные подложки..... | 305 |
| В.Н. Колокольцев, И.В. Боровицкая, В.В. Парамонова, М.М. Ляховицкий, А.И. Гайдар, А.А. Ерискин, Г.Г. Бондаренко, П.В. Силин, В.Я. Никулин Нанесение покрытий в трубках на установке плазменный фокус..... | 308 |

| | |
|--|-----|
| Д.Л. Загорский, В.В. Коротков, С.А. Бедин, В.В. Артёмов Исследование стабильности нанопроволок, полученных на основе трековых мембран методом матричного синтеза..... | 311 |
| М.А. Моховиков, Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, Л.А. Власукова, E. Wendler, W. Wesch, P. Zhukovski, P. Vengerek Структура и элементный состав слоев диоксида кремния, содержащего нанокластеры цинка, синтезированные в результате имплантации и термообработки..... | 314 |
| A.V. Alekseev, G.G. Gumarov, M.M. Bakirov, V.Yu. Petukhov FMR Investigation of Ion-Beam Synthesised Iron Silicides..... | 317 |
| А.Ф. Комаров, В.В. Михайлов, С.А. Мискевич Моделирование процесса высокодозной имплантации двух типов ионов для формирования квантовых точек соединений A^3B^5 в кремнии..... | 319 |
| С.Д. Лецик, П.И. Шупан, И.Г. Сергиенко Генерация наночастиц при взаимодействии импульсного лазерного излучения с твердофазными материалами в этаноле..... | 322 |
| В.В. Чирков, Г.Г. Гумаров, В.Ю. Петухов, В.Ф. Валеев, А.Е. Денисов Ионно-лучевой синтез ферромагнитных пленок при имплантации ионов Co^+ в Si..... | 325 |
| Д.И. Шлимас, А.Л. Козловский, М.В. Здоровец, Е.Ю. Канюков, Д.В. Якимчук, А.В. Петров, В.С. Русаков, К.К. Кадыржанов Мессбауэровские исследования магнитной структуры металлических нанотрубок..... | 327 |

Секция 5

Структура и свойства покрытий

| | |
|---|-----|
| I.A. Tambasov, M.S. Platonov, S.G. Ovchinnikov, V.G. Maygkov, A.A. Ivanenko, L.E. Vykova, V.S. Zhigalov, D.S. Savransky, E.V. Yozhikova The Transmittance Temperature Dependence and Spin Glass-Like Behavior in the Nanocomposite Fe – In_2O_3 Thin Films..... | 330 |
| Л.В. Баран Структурно-фазовый состав и нанотвердость пленок хром-фуллерит-хром, имплантированных ионами бора..... | 332 |
| В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, М.Ф. Галяутдинов, Е.В. Нуждин, И.Р. Сафина, А.Л. Степанов Структурные и плазмонные свойства слоев ПММА с ионно-синтезированными наночастицами серебра для дифракционных решеток..... | 334 |
| Н.Г. Валько, В.В. Война, Д.В. Лавыш Исследование кинетики электрокристаллизации композиционных покрытий Zn-Ni/ SiO_2 в поле рентгеновского излучения..... | 338 |
| В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, Г.Н.Толмачева, Г.А. Прибытков, А.В. Гурских, М.Г. Криницын Осаждение нитридных покрытий из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы катодов Ti-Si, полученных методом порошковой металлургии..... | 340 |
| Г.Ф. Громыко, А.Ф. Ильющенко, Н.П. Мацука, А.И. Шевцов Математическое моделирование тепловых процессов для исследования параметров формирования износостойких композиционных покрытий на основе карбида титана..... | 343 |
| Д.К. Ескермесов, С.В. Плотников, А.Д. Погребняк, Н.К. Ердыбаева Изучение структур и физико-механических свойств многоэлементных нитридных покрытий на основе (Ti-Zr-Cr-Nb)N..... | 346 |
| Е.А. Жаканбаев, В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, С.В. Злоцкий Исследование свойств покрытий сложных нитридов Ta-W-Mo-N, Ta-W-Zr-N, W-Mo-Zr-N и W-Zr-Al-N..... | 350 |
| А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук, Г.Е. Ремнев Оптические свойства поликристаллических алмазных пленок, осажденных из аномального тлеющего разряда..... | 352 |
| С.Б. Кислицин, В.В. Углов, И.Д. Горлачев, И.А. Иванов, А.С. Ларионов Влияние облучения низкоэнергетическими ионами K _g на структуру и свойства покрытий TiMoN на стали 12X18H10T..... | 355 |

| | |
|---|-----|
| Ю.Р. Колобов, Е.В. Голосов, Т.Н. Вершинина, М.В. Жидков, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, А.Е. Лигачев Особенности влияния фемтосекундного лазерного облучения на структурно-фазовое состояние поверхности и приповерхностных слоев титановых сплавов..... | 358 |
| И.С. Ташлыков, В.В. Тульев Ионно-ассистированное осаждение металлсодержащих покрытий на бериллий..... | 360 |
| И.М. Полетика, М.В. Перовская, М.А. Балушкина Модифицирование покрытий, наплавленных в пучке релятивистских электронов, с целью повышения их износостойкости..... | 363 |
| В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, И.П. Смягликов, С.О. Селифанов Формирование защитных слоев на поверхности токовых коллекторов из титана осаждением хрома из плазмы газового и вакуумного разрядов..... | 365 |
| В.Д. Сарычев, С.А. Невский, В.Е. Громов Напряженно-деформированное состояние материалов с градиентной структурой..... | 368 |
| Е.О. Тлеукенов, С.В. Плотников, Н.К. Ердывбаева, А.Д. Погребняк Триботехнические свойства многослойных наноструктурированных ионно-плазменных покрытий..... | 371 |
| В.В. Чаевский, А.А. Гришкевич, В.В. Жилинский, А.К. Кулешов Структура и свойства ZrN-Ni-Co-покрытий на лезвиях стальных ножей дереворежущего инструмента..... | 373 |
| А.Н. Чумаков, П.П. Першукевич, А.А. Шевченко, А.Г. Кароза, А.С. Мацукович, Н.А. Босак Структура и оптические свойства пленок, осажденных в вакууме при многоимпульсном лазерном воздействии на керамику из оксида цинка..... | 376 |
| В.И. Шиманский, И.А. Солодухин, G. Abadias, С.Н. Дуб, А. Michel Структура и механические свойства покрытий ZrSiN, сформированных магнетронным распылением..... | 379 |

Секция 6 **Оборудование и технология**

| | |
|---|-----|
| N.N. Kolchevsky, P.V. Petrov CRL X-ray tube..... | 382 |
| Д.П. Борисов, В.М. Кузнецов, В.А. Слабодчиков Способ плазменно-иммерсионного легирования никелида титана..... | 384 |
| А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, К.Ю. Прокопчик Комбинированное магнетронное осаждение оксида титана и лазерной плазмы титана..... | 387 |
| М.С. Воробьев, В.Н. Девятков, Н.Н. Коваль, Т.В. Коваль, Нгуен Вао Хынг, С.А. Сулакшин Источник электронов с многодуговым плазменным катодом для модификации поверхности материалов и изделий..... | 390 |
| В.Е. Гусаков, В.И. Белько, Н.Н. Дорожкин Адаптация пакетов квантовой химии для расчетов на GPU электронной структуры твердотельных систем..... | 392 |
| С.Е. Демьянов, А.В. Петров, Е.Ю. Канюков, А.Л. Козловский, К.К. Кадыржанов, М.В. Здоровец Гибкие микроэлектронные устройства..... | 395 |
| А.П. Достанко, Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, С.М. Завадский, М.В. Ермоленко, Д.Э. Окоджи Увеличение коэффициента использования материала мишени при магнетронном распылении..... | 398 |
| Е.А. Жаканбаев, В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, С.В. Злоцкий Разработка технологии получения износостойких и химически стойких покрытий на основе четверных нитридных систем..... | 401 |
| Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, В.В. Шугуров Вакуумно-дуговое плазменно-ассистированное осаждение износостойких покрытий: оборудование, синтез, свойства..... | 403 |

| | |
|---|-----|
| С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, С.Г. Купцов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин Применение ядерного обратного рассеяния протонов для исследования карбидных покрытий..... | 406 |
| А.Е. Иешкин, Ю.А. Ермаков, В.С. Черныш Ускоритель газовых кластерных ионов МГУ имени М.В. Ломоносова..... | 409 |
| Н.М. Казючиц, М.С. Русецкий, Я.И. Латушко, В.Н. Казючиц, А.М. Зайцев Агрегация азота в синтетических Ib алмазах при высокотемпературном отжиге без стабилизирующего давления..... | 411 |
| А.И. Купчишин, Б.Г. Таипова, А.А. Купчишин Модели разрушения полиимидных композитных материалов..... | 414 |
| В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Б.М. Широков Исследование осажденных из газовой фазы кремний-германиевых соединений на пучке протонов..... | 416 |
| С.К. Павлов, А.Е. Лигачев, Г.В. Потемкин, Г.Е. Ремнев Массоперенос между электродами магнитоизолированного диода, работающего в двухимпульсном режиме..... | 419 |
| Т.Д. Раджабов, А.М. Назаров, М.П. Парпиев, Ю.В. Писецкий, Д.Э. Курбанов, Т.А. Уразов Получение просветляющих покрытий для солнечных элементов..... | 422 |
| А.В. Романенко, А.Г. Пономарев Применение ядерного сканирующего микроскопа для исследования радиационно-стимулированной миграции примесей по границам зерен в конструкционных материалах..... | 425 |
| А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич, А.Г. Смирнов, В.Е. Лепарский Метод обнаружения дефектов непрозрачных для лазерного излучения покрытий на металлических поверхностях..... | 428 |
| О.Ю. Смирнова, В.Ф. Стельмах, Ю.М. Покотило, А.В. Мазаник, О.В. Королик, Д.И. Бринкевич Механизм релаксации упругих напряжений в твердых растворах SiGe..... | 431 |
| С.Б. Кислицин, А.С. Диков, Д.А. Сатпаев, А.С. Ларионов Пострадиационные испытания конструкционных сталей – материалов чехлов отработавших ТВС реактора БН – 350..... | 433 |
| Авторский указатель..... | 436 |

DIFFRACTION LIMIT OF REFRACTIVE COMPOUND LENS

N.N. Kolchevsky, P.V. Petrov

Belarusian State University, Kurchatova 1, Minsk, Belarus, kolchevsky@bsu.by, piatrou@yandex.ru

A compound X-ray and neutron lenses is an array of lenses with a common axis. The resolution limited by aberration and by diffraction. Diffraction limit comes from theory based on absorption aperture of the compound refractive lenses. Beam passing through transparent lenses form Airy pattern. Results of calculation of diffraction resolution limit for non-transparent X-ray and neutron lenses are discussed.

Introduction

Up to now using refractive optics for X-rays and neutrons were unreasonable due to small value of refraction index and large value of absorption and scattering. Real part of refraction index n is negative both for X-rays and neutrons:

$$n=1-\delta+i(\lambda/4\pi)\mu \quad (1)$$

The focal length R of the individual refractive neutron or X-ray concave lens is more than 100 m and it is inappropriate for practical using:

$$F=R/2\delta \quad (2)$$

The focal distance of stack of N refractive lenses is N times smaller than the focal distance of individual lens due to the geometrical optics. So the stack of the biconcave refractive lenses can be suitable for X-rays and neutron experiments (Fig.1).

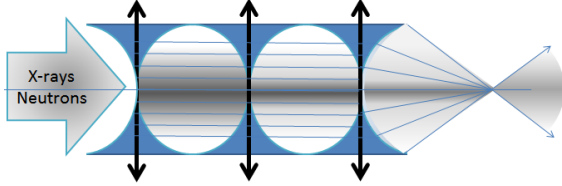


Fig. 1. Schematic view of compound refractive lens.

Refractive optics are used for 5-100 keV X-rays and for a neutrons with wavelength 0.2-10 nm [1-6]. Typical refractive neutron lens consists of 30-100 individual lenses, made from low absorbing material MgF_2 , with radius 25 mm. Used in experiments refractive neutron lenses have focal distance 8.7 m and transmission 50% for 1.32 nm neutron beam, and measured gain was 9.7. The main parameters of the X-ray refractive lenses are aperture 5-500 microns, the number of refracting lenses 5-500, focal length 0.1-2 m, transmission 0.1-90%. Absorption and scattering in the material define optical properties of the X-ray or neutron lens.

Spot size formed by refractive lens is equal to size of source image. Gain or concentration of the flux is equal to ratio areas of the lens aperture to the source image multiply to the lens transmission. The diffraction limit spot size defined by aberration and by diffraction depends on size of lens aperture. Absorption diaphragm R_D for the parabolic refractive lenses the radius of the diaphragm defined as:

$$R_D = \sqrt{\frac{R}{2\mu N}} \leq R \quad (3)$$

Absorption diaphragm is used for transmission and flux calculations. In classical optics absorption diaphragm define resolution of the lens R_{diff} [1]:

$$R_{diff} = 0,61 \cdot \lambda \frac{F}{2R_D} \geq \lambda \quad (4)$$

R_{diff} is the radius of an Airy disk is the central bright circular region of the pattern produced by light diffracted when passing through a small circular aperture (Fig. 2). The central disk is surrounded by less intense concentric rings, so light intensity takes local maximum and minimum while it decreases away from the center [7]:

$$A(r) = A_0 \frac{2J_1(kRr/\lambda)}{kRr/\lambda} \quad (5)$$

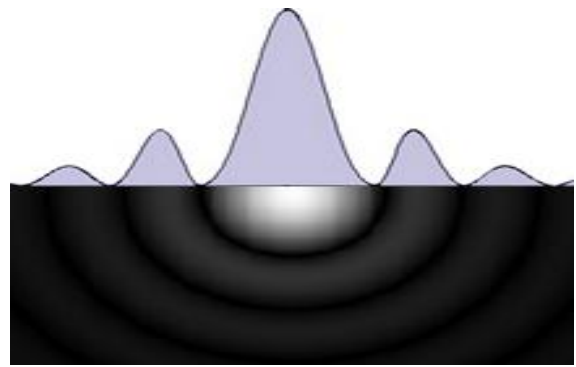


Fig. 2. The diffraction pattern resulting from a uniformly illuminated circular aperture.

The distance between the central maximum and the first minimum is the size of an Airy disk. In classical optics, the Airy disk is the smallest focused spot of light that a lens with a circular aperture can make. The width of the Airy disk is used to define the theoretical maximum resolution for an optical system. Using dimensionless coordinates, the radius of an Airy disk depends on numerical aperture NA and equals 3.83 in optical units $\lambda/(2\pi NA)$. About 84% of the total light intensity is in the central Airy disk, the remainder 16 % is distributed in the concentric rings.

The Rayleigh criterion for the diffraction limit to resolution states that two points are resolvable if the center of the diffraction pattern of one is directly over the first minimum of the diffraction pattern of the other. The first minimum is at an angle of θ , so that two point objects are just resolvable if they are separated by the angle:

$$\theta = 1.22\lambda/D. \quad (6)$$

Diffraction limit

Here we discuss diffraction limit of the compound refractive biconcave lenses. Distribution of x-ray radiation in a refracting x-ray lens can be described by theory of monochromatic electromagnetic plane waves. Light in the form of a plane wave in space is said to be linearly polarized. it allows to describe a light wave in scalar approach. The monochromatic electromagnetic plane waves is described as follows:

$$E=A_0 \cos (w t-k r) \quad (7)$$

where w – frequency, r – radius vector, k – wave vector.

A wave front is the locus of points having the same phase $k r = \text{const}$. The plane waves change amplitude and a phase in refractive x-ray lens. The amplitude may be described by law $P(x)$ taking into account attenuation due to thickness of the lens material. Changes of amplitude and phase in lens material can be described by complex function of a transmission T :

$$T(x) = P(x) \exp(i \varphi(x)) \quad (8)$$

A wave front at the exit of lens doesn't plane, it is described by law $\varphi(x)$:

$$\varphi(x) = k \delta L(x), \quad (9)$$

Intensity distribution for circular hole is described as:

$$I = \left(\int_0^R \int_0^{2\pi} U e^{-\mu L(x)} e^{-i k r \cos \varphi} r d\varphi dr \right)^2 \quad (10)$$

where μ – linear coefficient of attenuation of a material, q – defines change of a wave vector at diffraction. Condition $l=0$ defines the size of Airy disk and diffraction limit of the refractive X-ray lens.

Results of calculations intensity distribution for ideal infinite planar parabolic lens show that condition $l=0$ should be changed:

$$I = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu x^2} e^{-i k x' \sin \varphi} dx \right)^2 = \frac{\pi}{\mu} e^{-\frac{k^2 \sin^2 \varphi}{2\mu}} \quad (11)$$

Distribution of intensity consists of one central peak. Size of the central peak is depends on linear coefficient of attenuation of a material and define diffraction limit of the compound refractive lenses:

$$R_{dif} = \frac{\lambda F \sqrt{\mu}}{\pi} \quad (12)$$

At great values of absorption diffraction picture is characterized by monotonously decreasing function. Intensity of b the size of an effective diaphragm is proportional to $\mu^{-1/2}$. The central disk is not surrounded by less intense concentric rings.

Intensity distribution for ideal circular infinite parabolic lens show that intensity does not depends on direction:

$$I = \left(\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\mu x^2} e^{-i k x' \sin \varphi} d\varphi dx \right)^2 = \frac{\pi^2}{\mu^2} e^{-\frac{k^2}{2\mu}} \quad (13)$$

Intensity distribution from circular parabolic refractive lens similar to the point source.

So structure of the central maximum varied from Airy disk for transparent optical systems to monotonously decreasing function for system with absorption and scattering.

Results of calculations diffraction radius Q for refractive X-ray lens (100 microlenses, radius equal 100 microns) for different absorption coefficient are made. Dependence of the diffraction radius in optical units ($2\pi/\lambda$) is shown in Fig.3.

The size of Airy disk depends on absorption in the material of the compound X-ray lens. Calculations show that for small values of linear coefficient of attenuation of the material μ the diffraction results

are correspond to classical optics and diffraction resolution does not depends on attenuation up to $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Absorption leads to reduction of intensity of diffraction peaks and insignificant increasing of the Airy disk size. The radius of an effective diaphragm of R_d is equal to the radius of X-ray lens R .

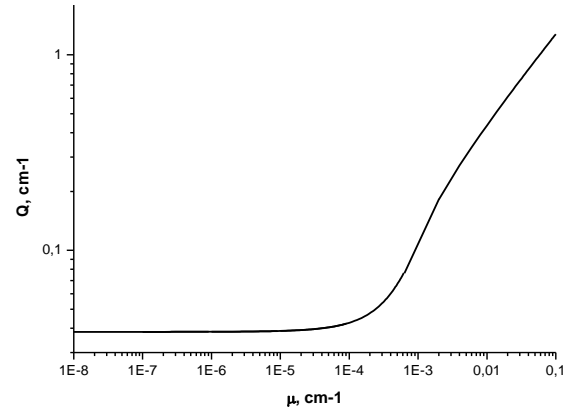


Fig. 3. Dependence of the diffraction radius on attenuation coefficient.

At values of attenuation $10^{-4} - 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ diffraction resolution proportional to μ . Attenuation of the beam in material blurs of the diffraction picture that corresponds to reduction of radius of an effective diaphragm R_d . Distribution of intensity is similar to classical diffraction picture: decreasing intensity runs a number of maximums and minimums. Values of the size of an effective diaphragm R_d can be determined by a diffraction picture.

At great values of attenuation $\mu > 1$ diffraction picture is characterized by monotonously decreasing function. The size of central peak is proportional to $\mu^{-1/2}$. Refractive system with significant attenuation is similar to the point source.

Conclusion

A compound X-ray lenses is an array of microlenses with a common axis. The resolution limited by aberration and by diffraction. Diffraction limit comes from theory based on absorption aperture of the compound refractive lenses. So structure of the central maximum varied from Airy disk for transparent optical systems to monotonously decreasing function for system with absorption and scattering and to isotropic distribution for point source. Results of calculation of diffraction resolution limit for X-ray lenses are discussed.

References

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. A compound refractive lens for X-ray focus. // Nature. 1996. V. 384. P. 49.
2. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. A microcapillary lens for X-rays // Nucl. Instr. Meth. A. 1999. V. 421. P. 361.
3. Eskildsen M.R. et al. // Nature. 1998. V. 391. P.563.
4. Choiab S.-M. et al. // J. Appl. Cryst. 2000. V. 33. P. 793.
5. Kohlbrecher J. et al. // PSI Annual Report. 2000.
6. US patent # 5,888,478. 1999.
7. Principles of Optics 7th ed. Born M., Wolf E. Cambridge, 2002.

PHOENIX LENS FOR NEUTRON AND X-RAYS

N.N. Kolchevsky, P.V. Petrov
Belarusian State University, Kurchatova, 1, Minsk, Belarus,
kolchevsky@bsu.by, piatrou@yandex.ru

Phoenix lens systems for generation and regeneration of arrays of refractive lenses are proposed. Arrays of refractive lenses consists of bubbles can be used for focusing X-rays and thermal neutrons. It is possible to produce 3-D arrays of refractive lenses as frozen foam of uniform bubbles. Optical properties Phoenix lens as function of type 2/3-D refractive structure and angular position are discussed.

Introduction

The experimental refractive X-ray optics starts after publication in 1996 on focusing of 18 keV X-rays by Al plate containing 30 holes in line [1]. Refractive lenses are widely used with powerful synchrotrons of the third generation: APS (USA), ERSF (France), SPring-8 (Japan). To the present moment of time number of designs of x-ray lenses are known, one of them - microcapillary refracting lens (Fig. 1) representing a glass capillary in radius 100-500 microns containing set of 100-300 biconcave lenses developed at Belarusian State University [2].

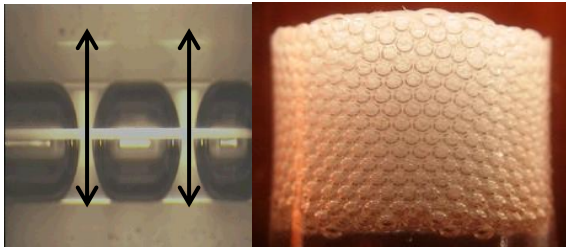


Fig. 1. Photo of microcapillary and 3-D refractive lenses.

The main directions of experimental investigation are focusing, collimating X-rays and producing enlarged X-ray images. The properties of the X-rays are similar to thermal neutrons, so refractive neutron lenses worked out on the same principles. The main idea to use refractive neutron lenses for SANS and beam diverging reduction was observed for small angle scattering experiments. Typical refractive neutron lens consists of 30 individual lenses, made from low absorbing material MgF_2 , with radius 25 mm. Used in experiments refractive neutron lenses have focal distance 8.7 m and transmission 50% for 1.32 nm neutron beam, and measured gain was 9.7 [3]. As it was proposed in 1999 refractive neutron lenses can be used for new forms of neutron microscopes [4].

Main disadvantages of the refracting lenses is the small aperture of a lens, significant absorption and scattering of a beam in material, non adjustable focal distance, severe radiation load during work so radiation damages lead to small lens work time. One of the promising way is to produce 3-D structures consist of packed refractive elements: 3-D refractive lens (Belarusian state university), Clessidra, Bragg-Fresnell lenses, planar kinoform lenses, parabolic compound refractive transfocator, Alligator lens etc.

It is proposed to produce arrays of bubble lenses for focusing X-rays and thermal neutrons – “Phoenix lens”. The Phoenix lens can be made during experiment due to change optical properties or regenerate

refractive lens after radiation destroying. Optical properties of Phoenix lens depends on structure of refractive arrays and angular position.

Main goal of the paper to investigate optical properties 2/3-D refractive structures for X-rays and neutrons depends on type of lens packing; produce 3-D structure and propose Phoenix lens construction.

Phoenix lens

Phoenix lens is optical set up for generation and regeneration arrays of refractive concave lenses (Fig. 2). Set up consists of: 1 – lenses shell and array of refractive lenses, 2 – valve cooling liquid supply, 3 - valve air supply, 4 - cooling system, filled f.e. liquid nitrogen, 5 – valve liquid lens material supply, 6 – beam of radiation. Phoenix lens based on arrays of refractive lenses. 3-D array of refractive lenses consists of bubbles placed in transparent (glass or polymer) tube is shown in Fig. 2-4.

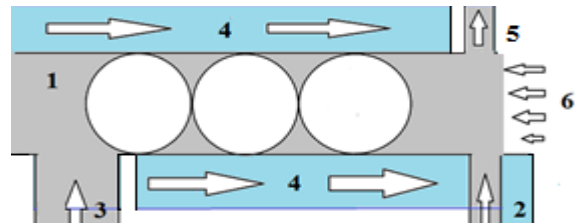


Fig. 2. Structure of Phoenix lens.



Fig. 3. Photo of 3-D lenses shell and array of refractive lenses.

Lenses shell should be transparent for visible quality control. The first stage is generation. Liquid lens material injected through 5 – valve liquid lens material supply. 3 - valve air supply consists of air compressor and capillaries system for producing bubbles inside of lens material. Packed structure of bubbles is hardened by cooling system 2, 4. The second stage is using Phoenix lens with X-ray or neutron source. Structure and temperature of the array of refractive lens should be controlled. The third stage is destroying and cleaning Phoenix lens. Cooling system is stopped. Temperature of the material lens is increased to melt refractive lenses. And destroyed structure removes using valve 3, 5. After the finishing third stage regeneration or new lens

production can be start.

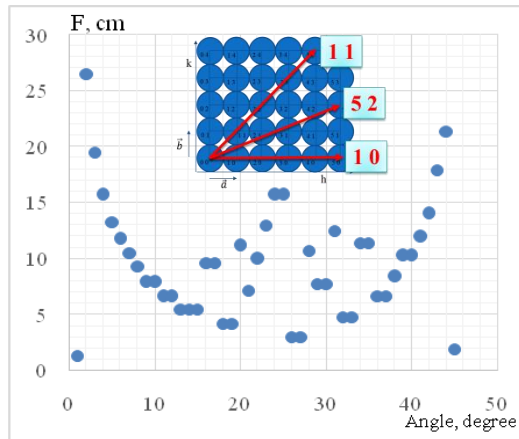


Fig. 4. Focal distance depends on angular position of planar square lattice.

Lens material should be liquid under room temperatures, with low absorption and scattering coefficients, melting point of material is less and close as possible to room temperature and far from temperature of cooling system. Experiments with water solution which melting point close to 273K (0°C) and liquid nitrogen 77 K (-196°C) show ability to produce hardened 3-D arrays of refractive lens Fig. 3. 3-D arrays of refractive lens made inside of glass tube with 5 mm in diameter. Number of bubbles in layer is equal to 31. Bubble (lens) diameter is 150 μm. Tube length is 10.2 cm. Number of bubble layers is 124. Number of lens for focus calculations is 62.

3-D lens structure

Real part of refraction index n is less than 1 both for X-rays and neutrons:

$$n=1-\delta+i(\lambda/4\pi)\mu \quad (1)$$

Focusing X-ray and neutron lens is concave lens. Holes and bubbles in material can be used as focusing refractive lenses. Optical properties depend on type of lens structure. For description lens structure crystallography notation will be used.

In two-dimensional space 2-D, lenses (holes or bubbles) may be packed in five Bravais lattices: oblique, rectangular, centered rectangular, hexagonal (rhombic), and square. There are seven 3-D lattice systems: triclinic, monoclinic, orthorhombic, trigonal (rhombohedral), hexagonal, tetragonal, cubic. In general, the lattice systems can be characterized by the cell edges (a , b , c) and the angles between them (α , β , γ). Miller indices HKL used for description directions, planes and angular position of the 3-D lens structure.

The dependence of the optical properties of different lens structure on the direction was calculated. Developed software <2/3-D Structure Goniometer> calculate the focal length, transmission, indices HKL, the angles of rotation, the radius of the diaphragm for Phoenix lens on the base of 2-D and 3-D structures.

Results of calculations for planar square lattice, 8 keV X-rays, radius of the lens - 50 μm, the length of the structure - 5 cm, lattice period - 100 μm are shown in Fig. 4. Directions [10] and [11] has the lowest value of the focal length and the highest value of

transmittance and high aperture value.

The photo of the made 3-D refractive lens shows structure of the lens is hexagonally close packed spherical bubbles. The scheme of the structure 3-D refractive lens is shown in Fig. 5. Row of the bubbles is similar to the compound refractive lens. The main geometrical parameters of the row are distance between individual lenses L_r , thickness of the individual lens L_d , the radius of diaphragm due to the bubbles overlap R_d .

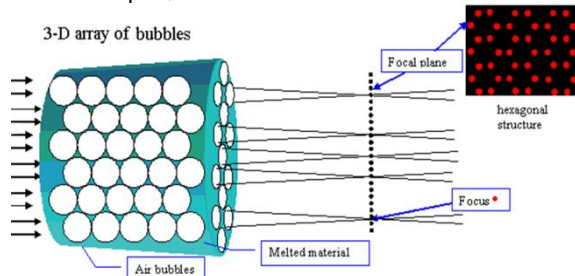


Fig. 5. The diffraction pattern resulting from uniformly illuminated circular aperture.

Due to the hexagonal structure of the bubbles there are two types of channels inside of 3-D refractive X-ray lens. First type of channel is filled by liquid and non transparent for beam. First type of channels produce dark region in focal plane (Fig. 5). Second type of channels produced points and act like as refractive lens. The radius of the refractive lens R is equal to the radius of the bubble. From the elementary trigonometry the thickness of the lens in hexagonal structure is equal to $\approx 1.3R$. The distance between the lenses is equal to $\approx 5.3R$.

The radius of the diaphragm due to bubbles overlap is equal to $\approx 0,15R$. Distance between the active channels is $\approx 0,58R$. Focal length of the lens depends on the number of layers. The aperture of the 3-D refractive X-ray lens is the sum of the entrance areas of active red channels. Porosity factor of X-rays for this design of the 3-D refractive X-ray lens is equal to the ratio of sum active channel sizes to the total entrance area of the 3-D refractive lens. Calculated porosity factor of hexagonal close packed structure is equal to $\approx 10\%$. This value defines flux at focal spot. Due to number of active channels Phoenix lens can produce mosaic images for visual systems or may work as multibeam scanners.

Conclusion

Phoenix lens systems for generation and regeneration of arrays of refractive lenses are proposed. 3-D arrays of refractive lenses as frozen foam of bubbles are made. Focusing properties of refractive 3-D arrays are investigated. Results of calculations optical properties Phoenix lens by developed software <2/3-D Structure Goniometer> are discussed.

References

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. A compound refractive lens for X-ray focus // Nature. 1996. V. 384. P. 49.
2. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. A microcapillary lens for X-rays // Nucl. Instr. Meth. A. 1999. V. 421. P. 361.
3. Kohlbrecher J. et al. // PSI Annual Report. - 2000. US patent # 5,888,478, 1999.

QUANTUM STATISTICAL MODEL FOR HOT DENSE MATTER

Rukhsana Kouser¹⁾, G. Tasneem¹⁾, M. Saleem Shahzad¹⁾, Amjad Ali²⁾,
Shafiq-ur-Rehman¹⁾ and M.H. Nasim^{1, 2)}

¹⁾Department of Physics and Applied Mathematics,

Pakistan Institute of Engineering and Applied science, Nilore, Islamabad, 45650, Pakistan

²⁾Pakistan Atomic Energy Commission, P.O box 1114, Islamabad, 44000, Pakistan

In solving numerous applied problems, one needs to know the equation of state, photon absorption coefficient and opacity of substances employed. We present a code for absorption coefficient and opacity calculation based on quantum statistical model. A self-consistent method for the calculation of potential is used. By solving Schrödinger equation with self-consistent potential we find energy spectrum of quantum mechanical system and corresponding wave functions. In addition we find mean occupation numbers of electron states and average charge state of the substance studied. The main processes of interaction of radiation with matter included in our opacity calculation are photon absorption in spectral lines (Bound-bound), photoionization (Bound-free), inverse bremsstrahlung (Free-free), Compton and Thomson scattering. Bound-bound line shape function has contribution from natural, doppler, fine structure, collisional and stark broadening. To illustrate the main features of the code and its capabilities, calculation of average charge state, absorption coefficient, Rosseland and Planck mean and group opacities of aluminum and iron are presented. Results are satisfactorily compared with the published data.

Introduction

Accurate calculation of radiative properties of hot dense plasma at different density and temperature conditions are required for hydrodynamic simulations and spectroscopic diagnostics. These calculations are required for many research areas such as inertial confinement fusion, Z-pinch and astrophysics. As a rule, average charge state and photon absorption coefficient data must be available in the wide range of density and temperature. In this regard, extensive calculations need to be performed.

Thomas Fermi model gives reasonably good results at high temperatures ($T \sim 1\text{KeV}$). The TF model is very simple and based on the semiclassical description of electrons. But at low densities, radial electron density based on TF potential is not consistent with the radial electron density resulting from radial wave function. This discrepancy can be overcome by using Hartree-Fock (HF) and Hartree-Fock-Slater (HFS) methods for the calculation of wave functions.

The model used in the present paper is based on the average atom approximation. At high temperature, this approximation is widely used to describe the state of matter. The average atom model is employed to calculate the average occupation numbers of energy levels of a fictitious average ion assuming LTE conditions.

OPAQS is a code conceived to compute average charge state, occupation number, absorption coefficient, Rosseland and Planck mean and group opacity of hot dense plasma. It can deal with one component plasma under LTE conditions. In the code, computation starts with the guess potential and electron density which are provided by Thomas Fermi using double sweep method. Schrödinger wave equation with self-consistent potential is solved numerically using power series method. The solution of Schrödinger equation gives radial wave functions, energy levels data, mean occupation numbers and average ionization. The details of the model will be published separately.

Once the average charge state, energy levels and occupation numbers have been determined, the total spectrally resolved opacity is calculated as the sum of photoexcitation (bound-bound), Photoioniza-

tion (bound-free), inverse bremsstrahlung (free-free) and scattering processed.

$$k(\nu) = [k^{bb} + k^{bf} + k^{ff}] \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right) + k^{scatt}$$

where k is the cross section of the different processes.

We calculate bound-bound, bound-free and free-free coefficients for the configuration resulting from the average atom model with the help of formulae used in Ref. [1-3]. For the scattering coefficient, the Thomson cross section is used and only scattering due to free electrons is considered [3].

The Rosseland and Planck mean opacities are calculated by integrating the absorption coefficient over the photon energy. Rosseland mean opacities are of interest in optically thick plasmas and Planck mean opacities are important for optically thin plasmas.

Results and Discussion

In order to determine the reliability of code, comparison with available trustworthy experimental measurements is necessary. In case of unavailability of experimental data, alternate choice becomes the comparison with extensive and well-received models and computer codes. To ascertain confidence of our model, we have compared our results with LEDCOP because of its availability and extensive research.

In order to check the accuracy of the computed results, average charge state and opacities results for aluminium and iron plasma are computed at different temperature and densities.

Average Charge State

For the verification of our code, results for average charge state of aluminium and iron plasmas at various plasma conditions are compared with literature [5]. In the literature, different codes are available based on different physical model for atomic data and absorption coefficient. Comparative study is presented in Table 1&2. In spite of different physical models and different computational techniques used in different codes [5], our code shows good comparison. Table 1&2 show that our results are in excellent agreement for aluminium and iron. For iron there is

small deviation at 1000 eV temperature and 1 g/cc density where we are predicting slightly higher value.

Table 1. Comparison of Average ionization values for aluminium plasma computed at a matter density of 1g/cc and temperature $T=500$ eV and $T=1000$ eV.

| Code | T=500 eV | T=1000 eV |
|-----------|----------|-----------|
| CASSANDRA | 12.25 | 12.87 |
| CORONA | 12.14 | 12.8 |
| LEDCOP | 12.33 | 12.88 |
| OPAL | 12.31 | 12.88 |
| THERMOS | 12.28 | 12.88 |
| ATMED | 12.26 | 12.88 |
| OPAQS | 12.312 | 12.878 |

Table 2. Comparison of Average ionization values for Iron plasma computed at different temperatures and densities.

| Code | $\rho=1$ g/cc | | $\rho=0.0127$ g/cc | $\rho=7.86$ g/cc |
|-----------|---------------|---------|--------------------|------------------|
| | 500 eV | 1000 eV | 59 eV | 200 eV |
| CASSANDRA | 22.32 | 23.91 | 12.49 | 14.68 |
| CORONA | 21.96 | 23.67 | 12.93 | 13.22 |
| LEDCOP | 22.68 | 23.94 | 12.83 | 14.42 |
| OPAL | 22.53 | 23.86 | 12.79 | 13.37 |
| THERMOS | 22.35 | 23.91 | 12.79 | 14.13 |
| ATMED | 22.29 | 23.87 | 12.94 | 14.17 |
| OPAQS | 22.41 | 23.97 | 12.89 | 14.42 |

Frequency-dependent Opacity

Figure 1 gives details of absorption Coefficient for iron with 1 g/cm³ density and 500 eV temperature, showing the contribution from free-free transitions (dash line) and the contribution from bound-free plus free-free transition (dash-dotted line) in addition to total absorption coefficient (solid line). Thomson scattering is included in all cases. Figure 1 shows that in the low photon energy range (<0.2 keV), inverse bremsstrahlung contributes mainly to opacity. This is because photon energy is not high enough to excite or ionize the atom so energy is utilized fully through inverse bremsstrahlung. In photon energy range ~0.2-2 keV dominant mechanism of absorption in determining opacity is line absorption which means that now photons are energetic enough to excite the electrons. Beyond 2 keV photons have enough energy to ionize the atom and ionization edges appear in the opacity trend. Ionization edges are still accompanied by peaks that show various excitations taking place along with ionizations. At ~100 keV almost all the atoms become fully ionized so contribution of all three major phenomena i.e. bound-bound, bound-free and free-free ceases and the only contribution left is Thomson scattering. Further increase in photon energy does not change the trend of opacity and we have a constant value corresponding to scattering only.

For opacity validation graphical comparison of our model is done with LEDCOP code in Fig. 2(a-d)

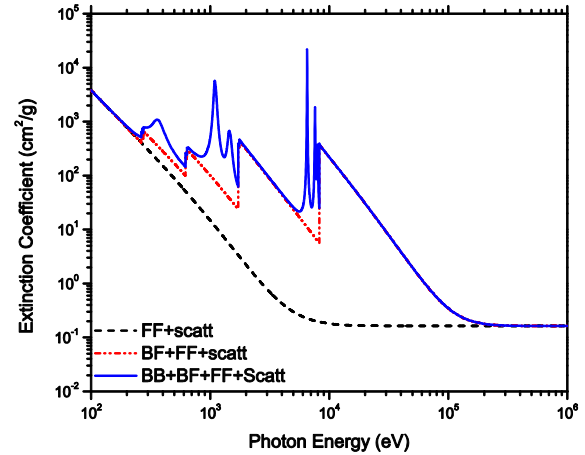


Fig. 1. Extinction Coefficient for Iron at 1 g/cc density and 500 eV temperatures. The solid line represent total extinction coefficient, dash-dotted line shows the result without bound-bound contribution, and dash line gives the results without bound-bound and bound-free contribution.

for iron at 1 g/cc density and different temperatures. To illustrate the effect of including different broadenings on frequency dependent opacities, we considered two cases. In the case-I, only Natural and Doppler broadenings are included (blue curve). In the case-II, three additional broadening phenomena i.e. collisional, fine structure and stark broadenings are also included (red curve). Fig. 2(a-d) depicts that effect of broadening is dominant in the photon energy range < 2 keV and beyond this point difference is not drastic. The difference in our results with LEDCOP may be due to use of Lorentzian profile in our calculation which is a good approximation for hot plasmas [7]. The best choice of line profile that includes the behavior of all broadenings is voigt profile but because of its computational complexity and time consumption we have not included it in recent work. Fig. 2(a-d) shows that LEDCOP has more number of peaks than our results, this difference could be due to LEDCOP considers all the ionization stages in its calculations and hence its results contain more number of peaks [7].

Frequency Averaged Opacities

In Table 3 we present our values of Rosseland and Planck mean opacities and average charge state along with LEDCOP and ATMED code data [5]. Table 3 shows that higher the temperature, the better the agreement between opacities. However at low temperature our model is predicting higher values which may be due to average atom approximation which has some discrepancy in describing the energy levels correctly as compared to detailed level calculation. Secondly, we have omitted LS splitting and configuration interaction which lead to difference in atomic data which is implied in the opacity calculations.

In Table 4 we present our Rosseland mean opacity results for aluminium at density of 1.0 g/cc and different plasma temperatures consecutively [5]. Our results are very close or within the experimental error bound except at 500 eV temperatures where we are predicting lower values.

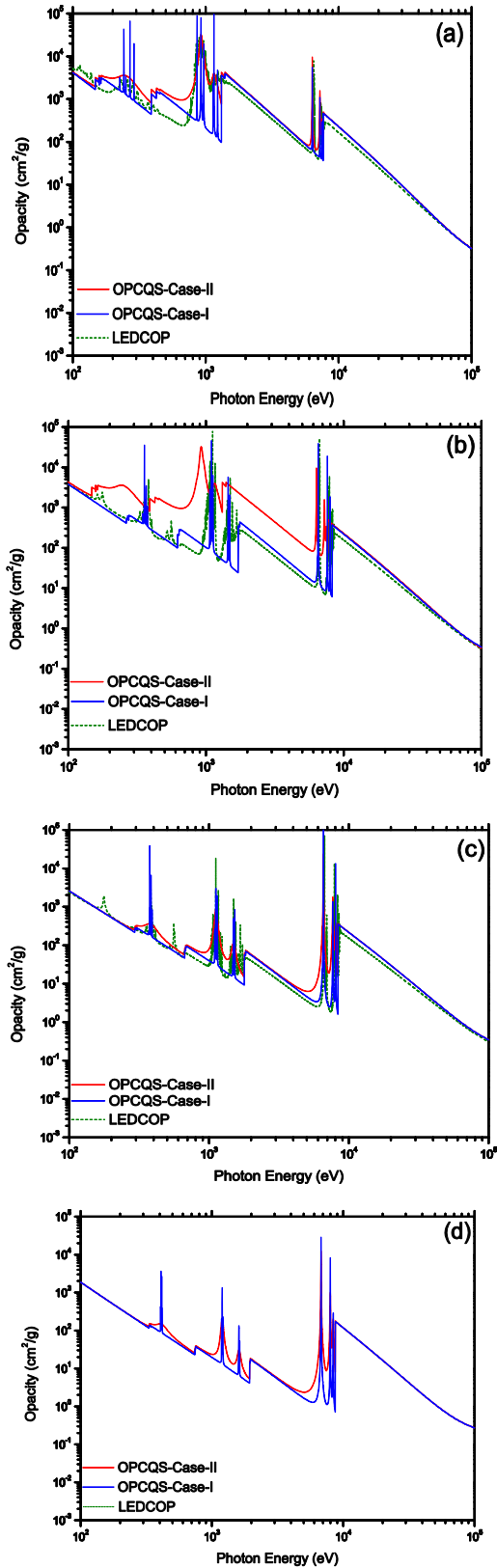


Fig. 2. Frequency dependent opacities computed with LEDCOP and OPAQS for an Iron Plasma at different densities and temperatures: (a) 250 eV, (b) 500eV, (c) 800 eV, (d) 1250 eV.

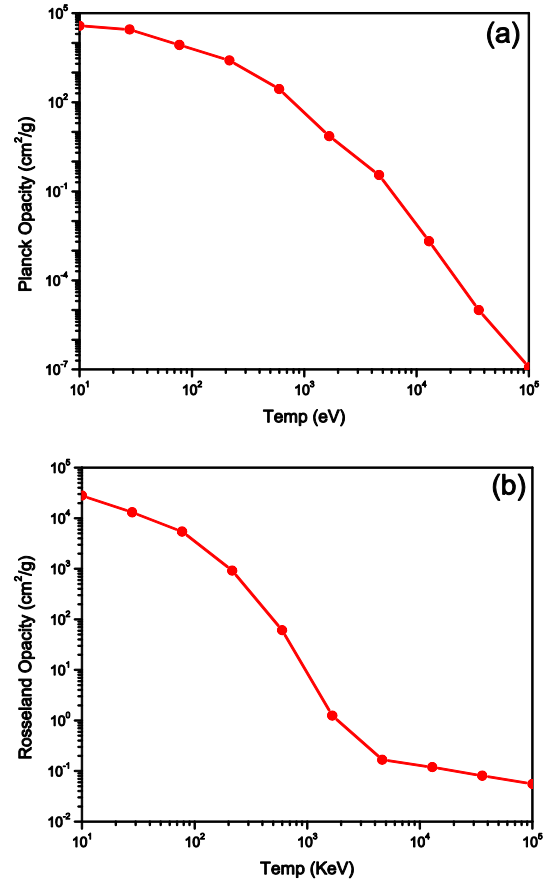


Fig. 3. Planck and Rosseland mean opacities versus temperature for Eu at 0.1 g/cm³.

Table 3: Comparison of Rosseland, Planck and Average charge state for Iron at 1 g/cc density and different temperatures.

| | CODES | T(eV) | | | |
|---|--------|---------|--------|-------|-------|
| | | 250 | 500 | 800 | 1250 |
| Rosse-land Opacity (cm ² /g) | LEDCOP | 908.30 | 74.97 | 7.12 | 2.14 |
| | ATMED | 1063.60 | 62.88 | 6.32 | 1.79 |
| | OPAQS | 1716.54 | 71.12 | 8.80 | 2.72 |
| Planck Opacity (cm ² /g) | LEDCOP | 2745.00 | 306.50 | 46.51 | 30.69 |
| | ATMED | 3223.90 | 348.49 | 64.78 | 62.86 |
| | OPAQS | 3403.24 | 200.76 | 74.28 | 52.18 |
| Average charge state | LEDCOP | 17.71 | 22.58 | 23.49 | 24.65 |
| | ATMED | 17.83 | 23.07 | 23.83 | 24.80 |
| | OPAQS | 17.98 | 22.79 | 23.73 | 24.91 |

We have analyzed the effect of increasing the temperature on the opacity of europium plasma in Fig. 3(a-b). Both the Rosseland and Planck opacities show decreasing trend with temperature. The reason of this decreasing trend is that with the increase in temperature average ionization of plasma increases, which means that now there are fewer number of occupied shells. The lesser number of bound levels results in decreasing the bound-bound and bound-

Table 4. Rosseland mean opacity computed for aluminium plasma at 1 g/cc density and different temperatures. Table is taken from Ref. [5].

| T(eV) | 500 | 750 | 1000 | 1250 |
|--------------|-------|-------|---------|---------|
| TF | 40.5 | 9.09 | 2.09 | 0.83 |
| OPAL | 59.3 | | 2.13 | |
| HOPE | 53.1 | | 1.92 | |
| THERMOS | 46.1 | 10.3 | 2.14 | 0.83 |
| ATMED | 45.02 | 10.32 | 2.23 | 0.85 |
| OPAQS | 32.04 | 13.26 | 2.65 | 0.97 |
| EXPERIMENTAL | 51±8 | 13±2 | 2.9±0.4 | 1.1±0.2 |

free contributions which strongly need bound electrons for their absorption. The free-free absorption occurs in the field of ions and has very small probability at high temperatures. The only remaining process is scattering which gives a small constant contribution to opacity. Thus all the major contributing processes to opacity become small and the overall effect of increasing the temperature results in decreasing the opacity [20].

Conclusions

In this work, we have presented a new opacity code OPAQS, based on average atom model under LTE condition for single element. OPAQS is capable of calculating occupation number, average charge state and mean and group opacities. Our code gives adequate values of charge state and mean opacities, being competitive with results from more sophisticated model LEDCOP. Effects of different line broadenings have also been studied.

References

1. Nikiforov A.F., Novikov V.G. and Solomyannaya A.D. // Laser and Particle Beams. 1996. V. 14. P. 765.
2. Quantum-statistical models of hot dense matter, Nikiforov A.F. et. Al. Basel. Birkhäuser Verlag, 2005.
3. Rickert A., and Meyer-Ter-Vehn J. // Laser and Particle Beams. 1990. V. 8. P. 715.
4. Rubiano J. G. and Florido R. et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2004. V. 83. P. 159.
5. Mendoza M. A. et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2014. V. 140. P. 81.
6. Bailey J. E. and Nagayama T. e. al. // Nature. 2015. V. 517. P. 56.
7. Madhusmita Das, Srivastava M. K. and Menon S. V. G. // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2012. V. 143. P. 286.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРЕМНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

Н.Е. Актаев, Г.Е. Ремнев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия, nurkenaktaev@gmail.com, remnev06@mail.ru

В работе изучается импульсное воздействие мощного ионного пучка на кремниевую мишень. Показано, что в результате этого воздействия формируется большой температурный градиент в приповерхностной области мишени, вызывающий диффузию атомов углерода, адсорбированного на кремниевой поверхности. Установлено, что значение концентрации диффундирующего углерода вглубь мишени на несколько порядков превосходит типичное значение концентрации, характерное для имплантированных ионов.

Введение

Воздействие импульсных мощных ионных пучков (МИП) [1] на материалы представляет интерес как для исследований в области инерциального термоядерного синтеза [2] и поведения материалов при экстремальных воздействиях, так и с точки зрения модифицирования материалов [3-5]. Изменяя величину потока энергии в МИП, можно реализовывать различные режимы обработки материалов: с формированием абляционной плазмы, с оплавлением поверхности и без оплавления поверхности при потоке энергии менее 10^7 Вт/см² [4]. Последний случай – это режим короткоимпульсной имплантации, который сопровождается одновременным отжигом дефектов, создаваемых имплантируемыми ионами. Этот режим реализуется при определенной величине потока энергии, числе импульсов и скважности [4,

6]. Действие МИП в режиме короткоимпульсной имплантации сопровождается быстрым нагревом и остыванием материала мишени. В работе [7] использовался импульсный ионный пучок для отжига дефектов, формируемых при имплантации. Варьируемое число последовательных импульсов может в значительной степени изменять профиль распределения примесных атомов и дефектов. В качестве примесных атомов рассматриваются атомы углерода, адсорбируемые на поверхности образцов при не очень высоком вакууме ($\sim 10^{-4}$ Торр) и диффундирующие вглубь образца. Исследованию режима формирования концентрационного профиля углерода при воздействии определенного числа импульсов тока мощного ионного пучка посвящена данная статья.

Основная часть

Для анализа диффузионного процесса была разработана расчетная модель, включающая расчет нагрева мишени из кремния и диффузионные процессы переноса углерода в поверхностном слое мишени при остывании мишени. Значения входных параметров модели выбирались наиболее близкими к параметрам ускорителя ТЭМП-4 [8]: ускоряющее напряжение $E_0 = 240$ кэВ, длительность импульса на полувысоте $t_{beam} = 100$ нс, пауза между импульсами 8 с, максимальное число импульсов 600, плотность энергии на мишени $0.2-0.3$ Дж/см² (соответствующая плотность тока $j_{beam} = 15-20$ А/см²), интегральная имплантационная доза за 600 импульсов $N_{dose} = 1.2 \cdot 10^{15}$ см⁻², рабочее давление в газовой камере 0.6 Па.

Нагрев мишени. При импульсном воздействии МИП на кремниевую мишень эволюция температурного поля $T(x,t)$ по глубине x определяется в рамках решения задачи Стефана:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho_m} \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + \frac{j_{beam}(t)}{e} [Q_n(x) + Q_e(x)] \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, c_p – удельная теплоёмкость, ρ_m – плотность массы кремния, e – заряд электрона, $j_{beam}(t)$ – плотность тока в импульсе, $Q_n(x)$ и $Q_e(x)$ удельные потери энергии на ядерное и электронное торможение соответственно.

Расчитанный температурный профиль после окончания воздействия одного импульса тока пучка представлен на рис. 1.

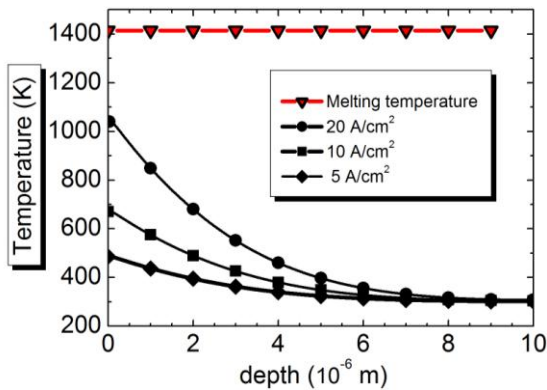


Рис. 1. Распределение температуры по глубине кремниевой мишени при различных значениях плотности тока МИП.

Плотности тока 20 А/см² отвечает кривая, наиболее близкая к экспериментальной (диапазон плотности тока пучка на ТЭМП-4 – 15-20 А/см²). Кривые при 10 и 5 А/см² приведены для сравнения. Горизонтальная линия с треугольниками показывает температуру плавления кремния. Разность между температурой плавления и температурой создаваемой на поверхности крем-

ниевого образца МИП приблизительно 400 К, следовательно, при моделировании массопереноса углерода процессами плавления можно пренебречь. Этот факт также исключает перемешивание поверхностного слоя с адсорбированным слоем.

С течением времени в паузе между импульсами происходит остывание мишени и снижение температуры поверхностного слоя мишени. Высокий градиент температуры в поверхностном слое ($\sim 10^6$ К/см) способствует диффузии адсорбированного углерода с поверхности вглубь материала мишени.

Диффузия и остывание. Диффузия углерода с поверхности в мишень при воздействии МИП описывается соотношением:

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D [T_{cd}(x,t)] \frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \right\}, \quad (2)$$

где $N(x,t)$ – концентрация ионов углерода по глубине x в момент времени t . Поскольку кремний представляет собой кубический кристалл, то коэффициент диффузии D – есть величина скалярная, а не тензор второго ранга, т.е.

$$D [T_{cd}(x,t)] = \frac{\omega(r) a_{lat}^2}{2} \exp \left[- \frac{E_{diff}}{k_B T_{cd}(x,t)} \right], \quad (3)$$

где a_{lat} – постоянная решетки углерода, k_B – постоянная Больцмана. Энергия активации диффузии $E_{diff} = 2.18$ эВ определялась, как разница между экстремумами потенциальной энергии $W(\vec{r})$, заданной потенциалом Терсоффа [9]. Собственная частота колебания атомов в решетке оценивалась как $\omega(\vec{r}) \approx \left[\tilde{m}^{-1} \frac{d^2 W}{d\vec{r}^2} \right]^{1/2}$, где \tilde{m} – обобщенная масса системы "атом-решетка".

Коэффициент диффузии в нашем случае является функционалом от температуры $T_{cd}(x,t)$, которая характеризует остывание за время 8 сек, согласно эксперименту

$$T_{cd}(0,t) = T_0 + (T_{ini} - T_0) \exp \left(- \frac{\lambda}{c_p \rho_m d_{si}^2} t \right), \quad (4)$$

где T_{ini} – температура поверхности образца после окончания воздействия МИП, $d_{si} = 400$ мкм – толщина кремниевго образца, а $T_0 = 300$ К – температура окружающей среды. Остывание кремниевго образца описывается уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T_{cd}(x,t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho_m} \frac{\partial^2 T_{cd}(x,t)}{\partial x^2}. \quad (5)$$

В результате моделирования диффузии адсорбированных на поверхности атомов углерода

получен соответствующий концентрационный профиль (диффузионный профиль). На рис. 2 показано сравнение диффузионного профиля (открытые круглые символы) с имплантационным (сплошная линия). Численные значения профилей нормированы на значение концентрации аморфного углерода $N_{Amorf} = 1.1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$.

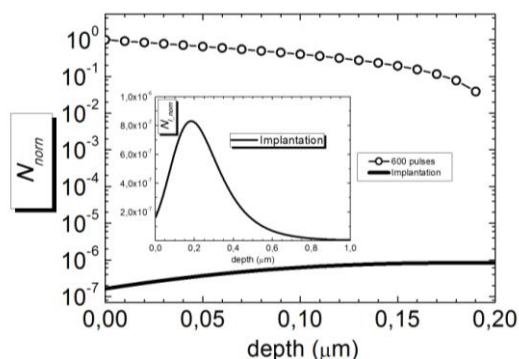


Рис. 2. Распределение концентрации углерода по глубине кремниевой мишени. Диффузионный профиль – круглые символы, имплантационный профиль – линия. Встроенный график соответствует имплантационному профилю в более широком диапазоне координаты x .

Как видно из рисунка, разница между значениями концентрации диффузионного и имплантационного профилей более чем три порядка. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при короткоимпульсной имплантации ключевую роль в насыщении приповерхностного слоя кремниевой мишени играет диффузия адсорбированного на поверхности углерода.

Заключение

Изучено влияние короткоимпульсного воздействия мощным ионным пучком на кремниевую мишень. Выявлено, что в режиме короткоимпульсной имплантации углерода формируется высокий температурный градиент, вызывающий диффузию адсорбированного на поверхности углерода вглубь кремниевой мишени. Показано, что значение концентрации углерода в приповерхностном слое в результате диффузии более чем на три порядка превосходит ожидаемое значение концентрации при учете только механизма ионной имплантации.

Список литературы

1. Быстрицкий В.М., Диденко А.Н. Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
2. Winterberg F. // Phys. Rev. 1968. V. 174. P. 212.
3. Neri J.M., Hammer D.A., Ginet G., Sudan R.N. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. P. 101.
4. Davis H.A., Remnev G.E., Stinnett R.W., Yatsui K. // MRS Bull. 1996. V. 21. P. 58.
5. Remnev G.E., Uglov V.V., Shimanski V.I., Pavlov S.K., Kuleshov A.K. // Appl. Surf. Science. 2014. V. 310. P. 204.
6. Ремнев Г.Е., Иванов Ю.Ф., Опекунов М.С., Пузыревич А.Г. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. С. 60.
7. Bayazitov R.M., Khaibullin I.B., Batalov R.I., Nurutdinov R.M., Antonova L.Kh., Aksenov V.P., Mikhailova G.N. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 2003. V. 206. P. 984.
8. Remnev G.E., Isakov I.F., Opekounov M.S., Kotlyarevsky G.I., Kutuzov V.L., Lopatin V.S., Matvienko V.M., Ovsyannikov M.Yu., Potyomkin A.V., Tarbokov V.A. // Surf. and Coat. Tech. 1997. V. 96. P. 103.
9. Tersoff J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6991.

MODELLING OF DIFFUSION IN PRESURFACE SILICON LAYER UNDER THE ACTION OF PULSED HIGH-INTENSITY ION BEAM

Nurken E. Aktaev, Gennady E. Remnev

National Research Tomsk Polytechnic University,

Lenina Avenue, 30, 634050, Tomsk, Russia, nurkenaktaev@gmail.com, remnev06@mail.ru

The influence of the pulsed high-intensity ion beam on the silicon is studied by use the developed theoretical model. The input parameters of the model were the settings of the experimental setup of the TEMP-4. It is shown, that at the short-pulsed implantation regime of the TEMP-4 the silicon surface does not melt. However, the regime leads to the high temperature gradient which promotes the diffusion process from the surface into the depth the silicon simple. The diffused particles are the carbon atoms adsorbed on the silicon surface by the various cases. Thus, it is shown that the carbon atom diffused from the surface make the main contribution to the forming of the concentration profile. The concentration of the implanted carbon ions less more then tree orders compared with the concentration of the diffused carbon atoms.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF GREEN UPCONVERSION FLUORESCENCE OF FLUOROPHOSPHATE AND TELLURITE-BARIUM GLASSES FOR APPLICATION IN TEMPERATURE SENSORS

Yury Varaksa¹), George Sinitsyn¹), Mikhail Khodasevich¹),
Anatol Yasukevich²), Maksim Demesh²), Vladimir Aseev³)

¹)B.I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus,

68 Nezalezhnasci ave., Minsk, 220072, Belarus, y.varaxa@ifanbel.bas-net.by

²)Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University,
Minsk, Belarus

³)ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

Temperature dependences are studied of green upconversion fluorescence of the five erbium- and ytterbium-doped glasses (three fluorophosphate glasses, one of which is additionally doped with Tm, and two tellurite-barium ones) in the temperature range from 30°C to 150°C. The ratio of intensities is determined of two fluorescence bands at about 515-525 nm and 540-560 nm versus the specimen temperature. The sensitivity of temperature measurement is found and a comparison of the glasses is performed according to this characteristic.

Introduction

Optical sensors based on the temperature-dependent interaction of optical radiation with solid hosts represent fast-growing branch of science and technology. They can be used for temperature, pressure, electric and magnetic field strength as well as for gas sensing. Temperature-dependent fluorescence of rare-earth doped hosts is widely studied for the purpose of use in optical temperature sensors. The sensing is based on fluorescence lifetime or fluorescence intensity ratio dependence on the temperature of a solid-state sensor head. Fluorescence intensity ratio (FIR) temperature sensors attract great attention due to their wide operating range, stability, independence on pump power variations, relative simplicity and cost-effectiveness [1].

A wide range of rare-earth-doped solids are studied for use in FIR sensors e.g. crystals, glasses and glass-ceramics. The purpose is to increase maximum measurable temperature and temperature measurement sensitivity, enhance fluorescence signal, minimize optical noises and measurement errors, improve stability and reduce cost.

Our previous works deal with some crystals and nano-glass-ceramics where the ratio of intensities of upconversion fluorescence from two closely-spaced temperature-related levels was studied [2].

In this contribution we consider five erbium-doped glasses: three fluorophosphate ones and two tellurite-barium ones, in view of their use for sensing head of a solid-state optical temperature sensor.

Samples and Experiment

The following erbium-doped glass samples are studied:

S1. Fluorophosphate glass with dopants ErF_3 - 1% and YbF_3 10%.

S2. Tellurite-barium glass with the composition: Te_2O_3 and BaO in proportion 4:1, Er 1%.

S3. Fluorophosphate glass with dopants ErF_3 - 0.5% and YbF_3 10% (2 times lower Er content compared to the 1st sample).

S4. Fluorophosphate glass with dopants ErF_3 0.8%, Yb 8%, Tm_2O_3 0.1%.

S5. Tellurite-barium glass with Er 0.5% (2 times lower compared to the 2nd sample).

The solid-state samples were pumped by radiation of a laser diode at about 960 nm. The temperature of each sample was varied from 30°C to 150°C by a furnace PV10 («Conversion Ltd», Great Britain) with a temperature controller. Fluorescence radiation was driven into S-100 spectrometer with a fiber input.

Upconversion fluorescence was observed for all the samples, i.e. radiation with a wavelength shorter than a pump radiation one. Though the set of fluorescence bands was different for some samples, two green bands at approximately 515-525 nm and 540-560 nm were observed in all the cases. The two bands are thought to be temperature-related and are frequently considered in FIR thermometry as the ratio of their intensities can be a reliable indicator of a sample temperature [1].

The green upconversion fluorescence bands normalized to unity maximum intensity are shown on the Fig.1.

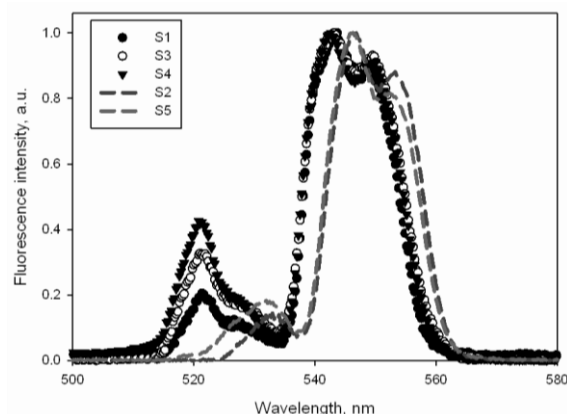


Fig. 1. Normalized green fluorescence bands.

The fluorophosphate glasses spectra are shown by symbols, the tellurite-barium glasses ones are shown by dashed lines. It can be seen that a host composition effects the bands' spectral position – the

spectra in higher-density hosts are slightly long-wavelength shifted.

To calculate the fluorescence intensity ratio the portions of the bands were taken with the intensities higher than 0.1 of a maximum band's intensity at 30°C. The calculated FIR ratios are shown on the Fig. 2.

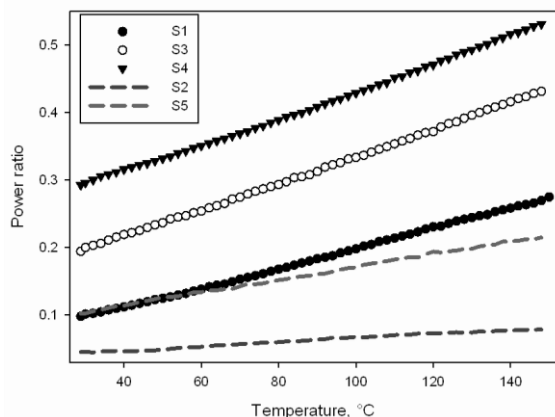


Fig. 2. FIR for green fluorescence bands.

The linear nature of the fluorescence intensity ratio is the most convenient one for the temperature measurement. The FIRs obtained generally meet the requirement for linearity.

On the basis of the FIR the sensitivity of the temperature measurement can be calculated which shows the relative FIR increase per 1°C temperature rise. The higher sensitivity is needed for a temperature sensor to be suitable for practical applications.

For sensitivity estimation the FIR curves were approximated by 3rd order polynomials. The estimated sensitivity dependencies on the temperature are shown on the Fig. 3.

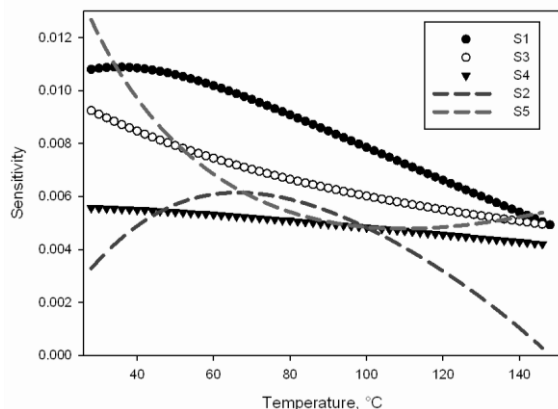


Fig. 3. Estimation of the sensitivity of temperature measurement.

The sensitivity curves are shown by symbols for fluorophosphate glasses and by dashed lines for tellurite-barium ones. The sensitivities for the former are generally larger and fall in range from 0.004 to 0.011 – the S1 sample has the range ~0.005-0.010 for the sensitivity, the S3 has ~0.005-0.009 range, and the S4 has ~0.004-0.006 one. The sensitivities for tellurite-barium glasses vary significantly in the considered temperature range. While the S5 sample with 0.5% Er concentration is competitive with the fluorophosphate glasses and even shows the maximum sensitivity among all samples considered (it takes place at room temperatures), the S2 sample with two times higher Er concentration shows much lower fluorescence intensity due to concentration quenching and it's the poorest sample in view of sensitivity of temperature measurement.

The samples S1 and S3 of fluorophosphate glasses also differ only in Er concentration (two times larger for the first one). The fluorescence intensity for the first one was larger significantly in our experiments, but the Fig. 3 shows that the sensitivity is better for the S3 sample. The third fluorophosphate glass S4 which is additionally doped with Tm exhibited the best luminescent properties with the highest intensity obtained and with the richest set of up-conversion luminescence bands. Nevertheless, the estimated sensitivity for this sample is inferior to the other two fluorophosphate glass samples and even to the S5 tellurite-barium glass sample.

Conclusions

The five samples of Er- and Yb-doped glasses (three fluorophosphate ones and two tellurite-barium ones) were considered under laser diode radiation at ~960 nm in view of their use as solid-state heads for optical temperature sensors. The green up-conversion fluorescence bands intensity ratio was calculated in the temperature range from 30°C to 150°C. The FIR exhibits approximately linear behavior. The estimation of the sensitivity of temperature measurement was performed. The sensitivities for fluorophosphate glasses are generally better than for tellurite-barium ones and lie in the range from 0.004 to 0.011.

It may be concluded that the optimization of an optical sensor head implies the proper choice both of a glass host and dopants concentrations allowing achieving sufficient fluorescence power, linear behavior of FIR ratio and the highest sensitivity possible.

References

1. Rai V. // Appl. Phys. B. 2007. V. 88. P. 297–303.
2. Varaksa Yu.A., Sinitsyn G.V., Khodasevich M.A., Aseev V.A., Kolobkova E.V., Yasukevich A.S. // Optics and Spectroscopy. 2015. V. 118. № 1. P. 142–145.

RF PLASMA EFFECT ON AMORPHOUS THIN ION-IMPLANTED LAYERS OF N- AND P-TYPE GERMANIUM: RAMAN AND AFM RESEARCH

V.O. Yukhymchuk¹⁾, P.M. Lytvyn¹⁾, A.A. Korchovi¹⁾, P.N. Okholin¹⁾, V.I. Glotov²⁾, V.S. Lysenko¹⁾, T.M. Nazarova³⁾, M. Shayesteh⁴⁾, R. Duffy⁴⁾, A.N. Nazarov¹⁾

¹⁾*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41 pr. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, nazarov@lab15.kiev*

²⁾*Institute of Microdevices NAS of Ukraine, Kyiv, 04136, Ukraine*

³⁾*National Technical University "KPI", Dep. of General and Nonorganic Chemistry, 37 pr. Peremogy, Kyiv, 03056, Ukraine*

⁴⁾*Tyndall National Institute, University College Cork, Lee Maltings, Prospect Row, Cork, Ireland*

Effect of RF plasma treatment (RFPT) and rapid thermal annealing (RTA) on high-dose implanted n-type and p-type amorphous Ge layers has been studied by Raman scattering spectroscopy and AFM techniques. To recrystallize the amorphous thin n-Ge layer implanted by BF_2^+ ions needed higher RTA temperatures and power density of RFPA than in the case of p-Ge implanted by P^+ ions with a same dose. It was shown that the RFPT resulted in recrystallization of amorphous Ge layers at considerably lower temperatures than RTA, that it was associated with nonthermal effects. Low-energy ion and electron bombardment during RFPT resulted in formation of nanostructured Ge surface.

Introduction

The integration of Ge material has considerable advantages in comparison with Si due to the high electron/hole mobility and low temperature activation of implanted impurities [1]. However the donor impurities such as phosphorus possess a high diffusion coefficient [1] that does not allow us to form a super-shallow n⁺/p junction. Therefore in this case a short time annealing has to be used, such as rapid thermal annealing (RTA) [2] or flash-lamp annealing (FLA) [3]. Additionally low-temperature RF plasma treatment (RFPT) can be used which was employed successfully for annealing of thin implanted Si layers [4] but up to now it was not applied to implanted Ge layers. Thus, the present paper considers effect of low-temperature RF plasma treatment on structural transformation and surface morphology of thin amorphous implanted Ge layers.

Samples and measurement techniques

The monocrystalline germanium wafers with <100> orientation were polished on the front side. The n-type Ge wafer with doping concentration about 10^{14} cm^{-3} was implanted by BF_2^+ ions with energy of 20 keV and dose of $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$. The p-type Ge wafer with doping concentration about $(7 \pm 2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ was implanted by P^+ ions with energy 12 keV and same dose of implantation. Energies of the implantations were chosen so the projected range of the implanted profile was the same distance from the Ge surface, with a peak of the ion distribution at about 15 nm from the surface. The profiles simulation was performed by SRIM code.

For annealing of the implanted Ge layer RTA in nitrogen ambient for 15 sec in temperature range from 300 to 550 °C was used. The RF plasma treatment (13.56 MHz) was performed in diode type reactor in forming gas (90% N_2 + 10% H_2) atmosphere [4]. The samples were located on a heated RF electrode resulting in a temperature rise up to 200°C. The RF plasma power density was varied from 0.5 to 2.0 W/cm^2 , the treatment duration was 10 min. The sample temperature for plasma treatment was moni-

tored in situ using a special thermal paints deposited on the back side of the samples.

The sample phase composition was studied by Raman spectroscopy (RS) at room temperature. The RS spectra were studied with a double monochromator DFS-52 equipped with Andor CCD camera. For excitation a YAG laser ($\lambda=532 \text{ nm}$, $P < 10 \text{ mW}$) was used. Information on surface morphology was obtained by atomic force microscopy (AFM) technique (NanoScope IIIa Dimension 3000).

Results and discussion

The RS spectra of implanted and RTA treated n-Ge samples (Fig. 1(a)) and p-Ge ones (Fig.1(b)) are presented. The spectrum 1 corresponds to implanted Ge samples and consists in wide line with a maximum at 273 cm^{-1} associated with amorphous phase of the Ge and narrow asymmetric line at 300 cm^{-1} , which is associated with crystalline Ge phase. In our case when the amorphous Ge layer has a thickness about 20 nm (from the SRIM simulation), and penetration depth for a light with wavelength of 532 nm is about 25 nm, the crystalline component is always attended in the Raman spectrum. Asymmetry of the line can be caused by light scattering on Ge nanocrystals, and Ge layer in which tensile stresses are presented.

After RTA of implanted n-Ge at temperatures from 300 to 350°C the intensity of wide line, corresponding to the amorphous phase, decreases, and it totally disappears from the spectra at temperature of 400°C and above (Fig. 1a). It should be noted that a crystalline line in RS spectrum for RTA at 400°C has considerably larger half-width ($\sim 6.5 \text{ cm}^{-1}$) than in case of initial unimplanted sample (3.3 cm^{-1}) and small shift in low-frequency part. These features are associated with defectiveness of the recrystallized Ge layer, and the annealed layer has tensile stresses. After RTA at 600°C the half-width and position in the RS spectrum of the crystalline line is compared with that for the initial unimplanted n-Ge.

The RTA of p-Ge implanted by P^+ ions is significantly different from the RTA for BF_2^+ ion implanta-

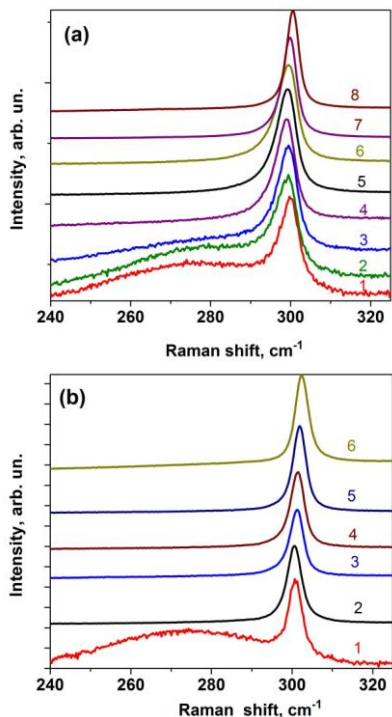


Fig. 1. Normalized RS spectra for n-Ge implanted by BF_2^+ ions (a) and p-Ge implanted by P^+ ions (b). The implanted samples with following RTA: 1. Initial without RTA; 2. $T=300^\circ\text{C}$; 3. 350°C ; 4. 400°C ; 5. 450°C ; 6. 500°C ; 7. 520°C ; 8. 600°C ($t=15$ sec).

tion of n-Ge. The RTA at 300°C results in total crystallization of the amorphous phase in the Ge thin layer (Fig. 1b). Besides, a half-width of the line at 300 cm^{-1} is relatively small ($\Gamma = 4.2\text{ cm}^{-1}$) that is evidence of the good quality crystalline layer formation with low defect concentration.

RF plasma treatment of implanted n-Ge resulted in annealing of amorphous phase in thin implanted layer at 200°C with power density 1.75 W/cm^2 (Fig. 2a), at which the sample can be heated up to 320°C [4]. A half-width of "crystalline" line in the RS spectrum is about 6 cm^{-1} that can be associated with different mechanical stresses in the surface and the bulk of Ge layers.

RF plasma treatment of the P^+ ion implanted p-Ge led to crystallization of the implanted surface layer at considerably lower temperature and power than in the case of the implanted n-Ge. At a temperature of 100°C and power density 0.9 W/cm^2 the thin implanted amorphous layer is totally recrystallized (spectrum 2, Fig. 2(b)). A temperature of the samples at such RF plasma treatment is about 200°C [4]. RF power density rise at this temperature resulted in a reduction of a half-width of the "crystalline" line that associated with decrease of defect concentration in the implanted layer. Increase of additional heating of the samples during the RF plasma treatment up to 200°C changes the situation. An increase of the RF plasma power results in an increase of half-width of the "crystalline" line that could be associated with superposition of stresses in implanted and underlying Ge layers.

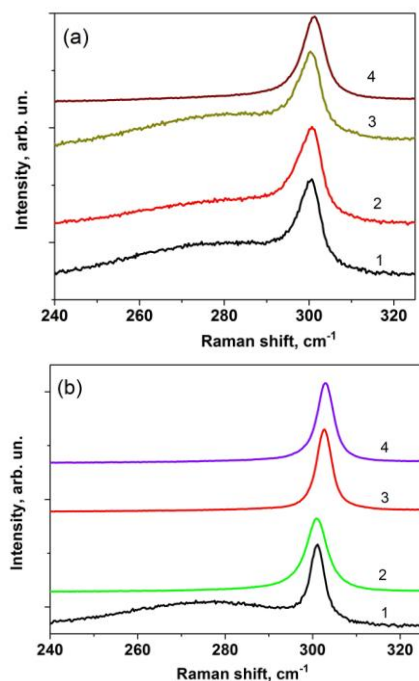


Fig. 2. Normalized RS spectra for n-Ge implanted by BF_2^+ ions (a) and p-Ge implanted by P^+ ions (b). The implanted samples with following RFPT: 1. $T=100^\circ\text{C}$, $P=0.55\text{ W/cm}^2$; 2. $T=100^\circ\text{C}$, $P=0.90\text{ W/cm}^2$; 3. $T=200^\circ\text{C}$, $P=0.75\text{ W/cm}^2$; 4. $T=200^\circ\text{C}$, $P=1.75\text{ W/cm}^2$ ($t=10$ min).

To extract nonthermal factors which can lead to a reduction of the crystallization temperature of the implanted Ge samples, the control experiments with treatment of the samples by RF plasma discharge from the implanted side and the back side in the same process were carried out [5]. Fig. 3 demonstrates that RF treatment from the implanted side results in enhanced crystallization of amorphous implanted layer and annihilation of wide RS line at 273 cm^{-1} , a decrease of mechanical stresses of the crystalline Ge lattice that is determined from a shift to ideal position of the "crystalline" RS line (Fig. 3).

Under RF plasma treatment the front side of the implanted samples can be affected by the following factors: temperature; UV and soft x-ray irradiation, alternating electric field, proton injection from plasma; low-energy electron and ion bombardment [4]. Under RF plasma treatment from back side of the sample, the main effects are temperature, soft x-ray irradiation and alternating electric field. The low-energy electron and ion bombardment usually results in destruction of thin surface layer that can be shown from AFM experiments (Fig. 4). Thus the main effects which can enhance the ordering and crystallization of our amorphous layers are UV irradiation with the combination of alternating electric field and protons as catalyst of defect transformation reactions [6].

Surface morphology of the implanted n-Ge is determined with a root mean square (RMS) roughness which equals in this case to 74.2 pm (Fig. 4a). The RFPT with power density 1.25 W/cm^2 and additional temperature heating of 100°C results in structured surface with $\text{RMS} = 229\text{ pm}$ (Fig. 4b).

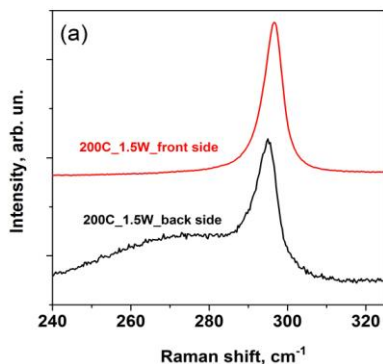


Fig. 3. Raman scattering spectra for n-Ge implanted by BF_2^+ ions and RF plasma treatment ($T=200^\circ\text{C}$, $P=1.50\text{ W/cm}^2$, $t=10\text{ min}$) of front side and back side of the samples:

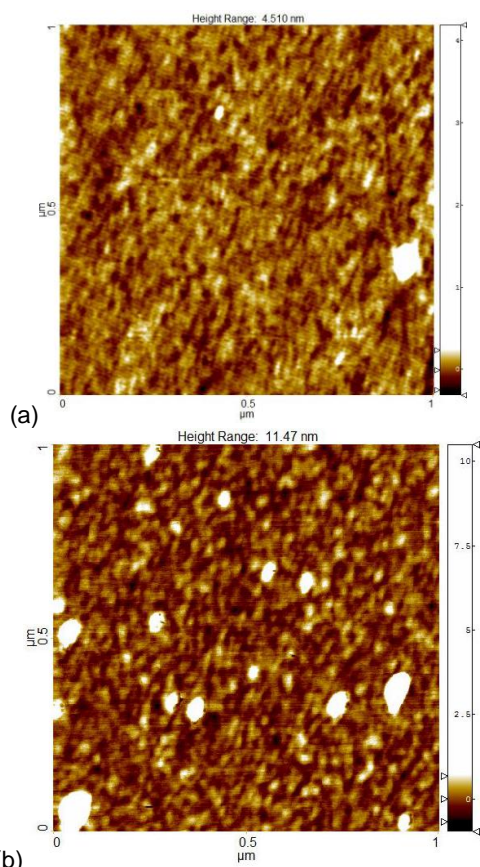


Fig. 4. AFM surface topography maps of n-Ge implanted by BF_2^+ ions (a) and with following RF plasma treatment ($T=100^\circ\text{C}$, $P=1.25\text{ W/cm}^2$, $t=10\text{ min}$) (b).

The RTA at 500°C increases also roughness with comparison with untreated surface and the RMS in this case equals to 213 pm (Fig. 5a) that is a bit smaller than at the RFPT. However a slight temperature rise up to 550°C leads to deep holes formation with depth up to 500 nm (see Fig. 5b).

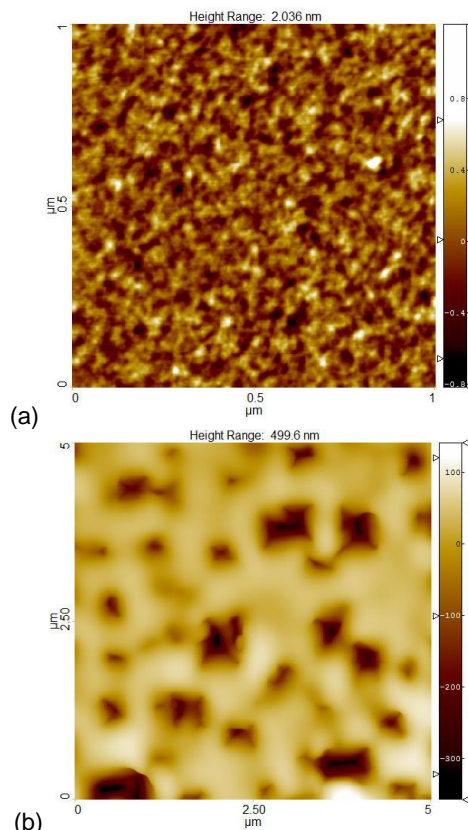


Fig. 5. AFM surface topography maps of n-Ge implanted by BF_2^+ ions and with following RTA with different temperature: (a) $T=500^\circ\text{C}$, (b) $T=550^\circ\text{C}$ ($t=15\text{ sec}$).

Conclusion

Using of RF plasma treatment to high-dose implanted shallow Ge layers results in their crystallization at temperatures considerably lower than in case of rapid thermal annealing. Observed effects associated with nonthermal processes, which affect the material during RF plasma treatment, include UV and soft x-ray radiation together with alternating electric field and protons.

References

1. *Claeys C., Simoen E.*, Germanium-Based Technologies: From Materials to Device, Elsevier, 2007. 449 p.
2. *Chen L.P.; Chou T.C.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 232-234.
3. *Wündisch C., Posselt M., Schmidt B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 252107-1 - 252107-3.
4. *Nazarov A.N., Lysenko V.S., Nazarova T.M.* // Semicon. Phys. Quant. Electron. & Optoelectron. 2008. V. 11. P. 101-123.
5. *Valakh M.Ya., Lysenko V.S., Nazarov A.N. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 1989. V. 44. P. 146-148.
6. *Nazarov A.N., Pinchuk V.M., Yanchuk T.V. et al.* // Inter. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 521-526.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГИХ ПОЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ ДЮРАЛЮМИНИЕВОЙ ПРЕГРАДЫ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАКРОЧАСТИЦ, УСКОРЕННЫХ КОМБИНИРОВАННОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ УСТАНОВКОЙ

В.В. Асташинский, М.И. Богач, А.В. Бурачевский
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, astashynski@bsu.by

В работе представлена физико-математическая модель воздействия частицы диаметром 4 мм из подшипниковой стали, движущейся со скоростью более 4 км/с, на дюралюминиевую мишень толщиной 8 мм. Частица была ускорена с помощью двухступенчатой комбинированной газоразрядной установки. Показано, что в процессе соударения в мишени будут возникать поля упругих напряжений как сжатия, так и растяжения. В результате моделирования пробоя мишени получены размеры и форма кратера, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментально наблюдаемыми результатами. Разработанная модель также позволяет исследовать упругие напряжения в материалах, подвергнутых воздействию концентрированных потоков энергии.

Введение

Изучение высокоскоростного соударения твердых тел и сопутствующих явлений приобретает в настоящее время особую значимость, что связано не только с традиционными сферами приложений данной проблемы (противометеоритная защита космических аппаратов, безопасность работы ядерных реакторов и т.п.), но и с появлением целого ряда новых технологических процессов, таких как упрочнение материалов методами высокоэнергетического воздействия, ударное прессование порошковых материалов, а также синтез новых композитных покрытий [1-4].

Последнее десятилетие активно создаются и исследуются различные установки для ускорения микро- и макрочастиц, различающиеся как по принципам работы, так и по размерам и массам ускоряемых тел [1, 2]. Данное разнообразие объясняется необходимостью получения скоростей в широком диапазоне, чего невозможно добиться, используя лишь один тип разгонного устройства.

Существенного улучшения характеристик металловых установок можно достичь, используя различные комбинированные схемы, например, с помощью двухстадийной легкогазовой пушки, созданной в ИТМО НАН Беларуси [5], в которой коаксиальный плазменный ускоритель формирует плазменный поток, создающий ударную волну в канале высокого давления. Далее происходит разгон ускоряемой частицы за счет энергии сжатого и нагретого под действием ударной волны легкого газа.

Предварительные эксперименты, проведенные с такой комбинированной газоразрядной установкой, показали, что метаемая частица диаметром 4 мм из подшипниковой стали разогналась до скорости, превышающей 4 км/с, и пробивала дюралюминиевую мишень толщиной 8 мм. При этом наблюдалось разрушение фронтальной поверхности с образованием центрально-симметричной кольцевой воронки диаметром, превышающем диаметр ударника [5]. В дальнейшем планируется использование созданной двухстадийной пушки в экспериментах по ударному прессованию порошковых материалов. Однако,

как видно из результатов подобных исследований [3-4], для обоснованного выбора оптимальных рабочих режимов таких устройств необходима достаточная полная информация о физических процессах в таких системах, которая может быть получена методами физико-математического моделирования.

Целью данной работы является создание физико-математической модели, описывающей динамику воздействия стальной макрочастицы снаряда, ускоренного комбинированной газоразрядной установкой, на дюралюминиевую преграду. Разрабатываемая модель может быть полезна при создании нового метода получения композитных покрытий, основанного на ударном прессовании порошковых материалов.

Построение модели

Известно, что при воздействии на мишень снарядами со сверхвысокими скоростями (более 4 км/с) характерные времена нагружения и реакции имеют порядок долей микросекунд [6]. Кроме того, при использовании стального снаряда и дюралюминиевой преграды, локальное давление, оказываемое ударником на поверхность мишени, на порядок превышает пределы прочности ее материала. Поэтому при моделировании динамики воздействия можно пренебречь кристаллической структурой мишени и рассматривать ее как аморфное тело. Подобные упрощения позволяют создать модель взаимодействия снаряда с преградой методом дискретных элементов [7]. Данный метод представляет собой замену исследуемой системы совокупностью частиц, движения которых подчиняются законам механики с учетом заданных законов взаимодействия. Несомненным преимуществом этого метода является то, что он требует значительно меньше априорных предположений о свойствах материала, нежели методы, основанные на механике сплошных сред. Еще одно упрощение, сделанное в разработанной модели, – пренебрежение сжимаемостью снаряда. В этом случае его взаимодействия с частицами считаются абсолютно упругими, что позволяет использовать упрощенные алгоритмы расчета

параметров столкновений.

Таким образом, модель преграды представляет собой совокупность из N взаимодействующих материальных точек, между которыми установлены связи типа Кельвина-Фойгта [8], причем частицы размещены в узлах ГПУ решетки. Такая конфигурация гарантирует, что между каждой парой частиц соблюдено равновесное расстояние. В этом случае уравнения движения частиц:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_{j=1}^N \Phi(r_{ij})\mathbf{r}_{ij} + \sum_{j=1}^N \Psi(r_{ij}, v_{ij})\mathbf{r}_{ij}$$

можно разделить на два слагаемых, отвечающих за консервативную составляющую взаимодействия Φ и неконсервативную составляющую Ψ . В качестве консервативного слагаемого был выбран четырехпараметрический потенциал Ми [9]:

$$\Phi(r) = -\frac{1}{r}\Pi'(r),$$

$$\Pi(r) = \frac{D}{k-l} \left[l \left(\frac{a}{r} \right)^k - k \left(\frac{a}{r} \right)^l \right],$$

что обеспечило большую свободу в подборе параметров при проведении вычислительного эксперимента. Дополнительное условие короткодействия данного потенциала позволило ограничить вычисление сил, действующих на произвольную частицу, исключительно ее ближайшим окружением. Неконсервативное линейное слагаемое Ψ введено для отвода избыточной энергии из системы.

В качестве основных параметров моделирования были заданы масса частиц m , равновесное расстояние между ними a и характерный масштаб времени T . Масса частиц определена естественным образом как масса образца M , деленная на количество частиц:

$$m = \frac{M}{N}.$$

Равновесное расстояние вычисляется из объема, приходящегося на одну элементарную ячейку:

$$V = V_0(\chi a)^d N,$$

а в качестве единицы характерного времени взят период малых гармонических колебаний частиц около равновесных положений:

$$T = 2\pi\sqrt{m/\gamma}.$$

Параметры потенциала взаимодействия были заданы исходя из плотности дюралюминия 2790 кг/м^3 и его модуля Юнга 74 ГПа [10].

Вычислительный эксперимент

Для численного расчета уравнений движения частиц был использован метод Дормана-Принса с адаптивной настройкой шага интегрирования. Выбор данного метода обусловлен тем, что в рамках рассматриваемой задачи он позволяет достигнуть приемлемой погрешности пространственных вычислений (порядка 0,1% в масштабе равновесного расстояния a) при использовании достаточно крупных шагов по модельному времени (порядка 0,01-0,001 T).

В качестве тестовых экспериментов было

проведено моделирование воздействия снарядом на полубесконечную мишень. Расчеты с параметрами системы, накладывающими различные ограничения на потенциал, не продемонстрировали существенного изменения результатов, кроме очевидного влияния на производительность программы. Оптимизация вычислений в процессе программной реализации была достигнута за счет максимально допустимой в рамках алгоритма прямой работы с памятью и ограничением на работу с жестким носителем рассчитанных данных, модельное время между которыми меньше максимально допустимого шага интегрирования.

Как следует из расчетов, результаты которых представлены на рис. 1, при попадании снаряда на мишень перпендикулярно ее поверхности в материале начинает развиваться двумерное напряженное состояние.

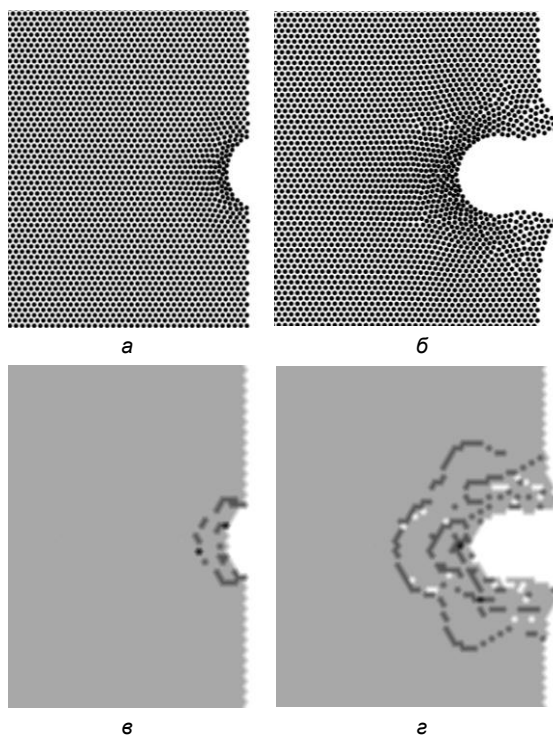


Рис. 1. Распространение упругих волн в мишени при попадании снаряда перпендикулярно ее поверхности: а, б – двумерное сечение модели; в, г – волны сжатия (темные кривые) в плоскости сечения.

Также установлено, что при ударе под углом в результате асимметричного нагружения возникают напряжения изгиба (рис. 2).

Существенным отличием процессов взаимодействия снаряда с мишенями конечной толщины является то, что при образовании кратера в преграде толщиной, сравнимой с диаметром ударника, ударная волна, возникающая в материале мишени, успевает дойти до задней свободной поверхности и отразится от нее, вызывая волну растяжения, распространяющуюся в обратном направлении (рис. 3). Подобные упругие поля способствуют генерации дислокаций в приповерхностном слое.

Полученные при моделировании пробы пре-

градусы размеры и форма образовавшегося кратера находятся в хорошем соответствии с экспериментально наблюдаемыми результатами [5].

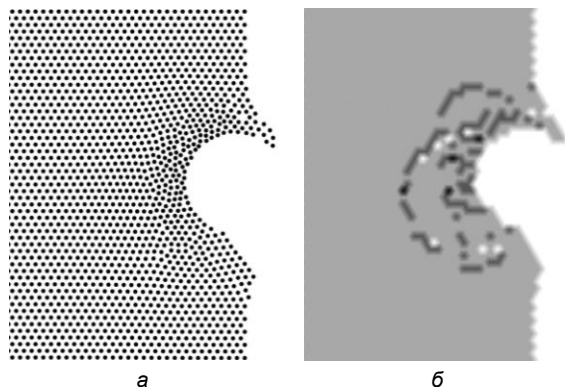


Рис. 2. Формирование напряжений изгиба в мишени при попадании снаряда под углом к ее поверхности: а – двумерное сечение модели; б – волны сжатия (темные кривые) в плоскости сечения.

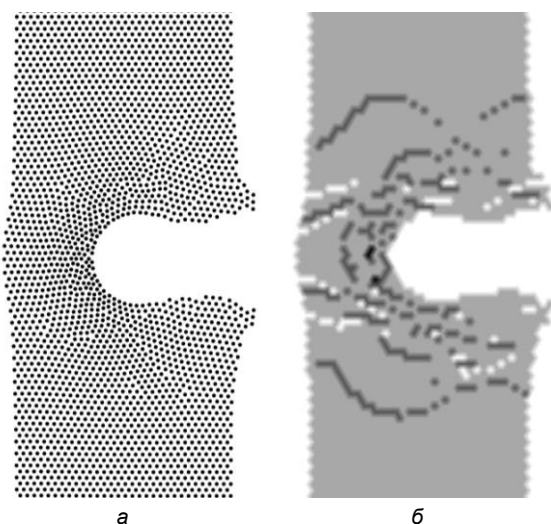


Рис. 3. Отражение упругих волн от задней свободной поверхности мишени при попадании снаряда перпендикулярно ее поверхности: а – двумерное сечение модели; б – волны сжатия (темные кривые) и растяжения (светлые кривые) в плоскости сечения.

Заключение

Анализ воздействия снаряда на дюралюминиевую преграду показывает, что в процессе соударения в мишени будут возникать поля упругих напряжений как сжатия, так и растяжения, которые способствуют генерации дислокаций в приповерхностном слое. Процесс воздействия абсолютно твердого снаряда с мягкой преградой можно разделить на три стадии. На начальной стадии проникновения снаряда в поверхность происходят деформации сжатия с образованием в материале ударных волн. По мере продвижения снаряда в материале наблюдается формирование «пробки» и развитие узких полос интенсивного сдвига. На заключительной стадии взаимодействия наблюдается движение снаряда и пробки как единого целого.

Дальнейшая оптимизация вычислительного алгоритма может быть достигнута путем применения распределенных вычислений.

Список литературы

1. Зоненко С.И., Черный Г.Г. // Доклады РАН. 2003. Т. 390. № 1. С. 46-50.
2. Bazylev B., Janeschitz G., Landman I., et al. // Physica Scripta. 2007. V. 128. P. 229-233.
3. Wang Bingfeng, Xie F., Wang Bin, et al. // Materials Science and Engineering C. 2015. V. 50. P. 324-331.
4. Khoei A.R., Biabanaki S.O.R., Parvaneh S.M. // Applied Mathematical Modelling. 2013. V. 37. P. 443-462.
5. Храмов П.П., Пенязьков О.Г., Васецкий В.А. и др. // Инженерно-физический журнал. 2015. Т. 88. № 4. Принята в печать.
6. Зукас Дж.А., Николас Т., Свифт Х.Ф. и др. Динамика удара. М.: Мир, 1985. 296 с.
7. Кривцов А.М., Кривцова Н.В. // Дальневосточный математический журнал ДВО РАН. 2002. Т. 3, № 2. С. 254-276.
8. Meyers M.A., Chawla K.K. Mechanical Behavior of Materials. NJ: Prentice Hall, 1998. 680 p.
9. Erkos S. // Physics Reports. 1997. V. 278. № 2. P. 80-105.
10. Хэтч Дж.Е. Алюминий: свойства и физическое металловедение. М.: Металлургия, 1989. 422 с.

MODELING OF ELASTIC STRESS FIELDS IN THE DURALUMINIUM TARGET, WHICH ARE ARISING DUE TO THE IMPACT OF MACROPARTICLES ACCELERATED BY THE COMBINED GAS DISCHARGE FACILITY

V.V. Astashynski, M.I. Bogach, A.V. Buracheuski
Belarusian State University,

4 Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220030, Belarus, astashynski@bsu.by

The physical and mathematical model of the impact of steel ball with duralumin target was created. The diameter of steel ball is 4 mm. The thickness of a duralumin target is 8 mm. The particle was accelerated to the speed of more than 4 km/s using a two-stage combined gas discharge facility. It was shown that the collision forms fields of elastic stress both compression and tension in the target. As a result of the target breakdown simulation was obtained the size and shape of the crater which are in good agreement with the experimental results. The results of simulation show that the impact of the absolutely solid particle on the soft barrier can be divided into three stages. At the initial stage of the particle penetration into the surface compressive stresses were occurring in the material and shock waves were forming. Then the formation of "plug" and the development of narrow bands of intense shear were observed. The motion of the both steel ball and plug as a whole was observed at the final stage of interaction.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИЛИЦИДЫ Ti И W, В СТАЛИ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

В.М. Асташинский, Р.С. Кудактин, А.М. Кузьмицкий
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь, ast@htmi.by

Представлены результаты исследования структуры и фазового состава поверхностного слоя стали, легированной титаном, вольфрамом и кремнием посредством воздействия компрессионным плазменным потоком. Методом растровой электронной микроскопии было установлено, что в зависимости от плотности поглощенной энергии (от 5 до 30 Дж/см²) в стали образуется модифицированный слой толщиной от 1 до 12 мкм. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что в модифицированном слое формируются силициды TiSi и WSi₂. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что легирующие элементы равномерно распределены по всей толщине модифицированного слоя.

Введение

Одной из важнейших задач в разработке промышленных инструментов является упрочнение их рабочих поверхностей. Один из способов упрочнения стали – создание силицидосодержащих поверхностных слоев. Установлено, что силициды переходных металлов, в частности силицид титана Ti₅Si₃, являются упрочняющими материалами [1–5]. Для формирования модифицированных упрочненных слоев стали необходимы соответствующие методы высокоэнергетического воздействия. Один из типов такого воздействия – компрессионные плазменные потоки (КПП). Ранее было показано, что КПП могут использоваться для синтеза силицида Ti₅Si₃ [6]. Цель данной работы – сформировать силицидосодержащий поверхностный слой в стали.

Экспериментальная методика

Исходные системы для обработки изготавливались с помощью нанесения на сталь покрытий титана, кремния и вольфрама методом магнетронного распыления (рис. 1). Вместо верхнего слоя титана также напылялся вольфрам.

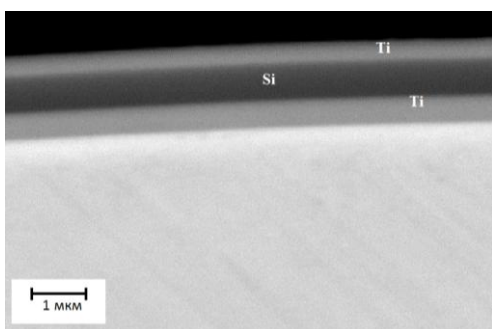


Рис. 1. Исходная структура: углеродистая сталь – слой титана (0,5 мкм), слой кремния (1 мкм) и слой титана (0,4 мкм).

Обработка компрессионным плазменным потоком проводилась в режиме остаточного газа при следующих значениях параметров: плотность поглощенной энергии – 5–30 Дж/см², рабочий газ – азот, давление азота – 400 Па, время воздействия ~ 100 мкс, плотность частиц плазмы в области максимального сжатия ~ 10¹⁷ см⁻³. Обработка

проводилась одним или двумя импульсами.

Структура поперечного сечения и морфологии поверхности исследовалась методом растровой электронной микроскопии. Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифракции. Концентрации элементов в поверхностном слое исследовались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования морфологии поверхности стали приведены на рис. 2. При плотности поглощенной энергии 9 Дж/см² исходные покрытия частично плавятся, но не перемешиваются со сталью, а на поверхности образуются островковые структуры. При увеличении плотности поглощенной энергии покрытия все более интенсивно перемешиваются со сталью и при плотности поглощенной энергии 25 Дж/см² наблюдается полное растворение покрытий с подложкой, а рельеф поверхности является гладким с незначительными поверхностными неровностями, характерными для быстро закристаллизовавшегося жидкого расплава.

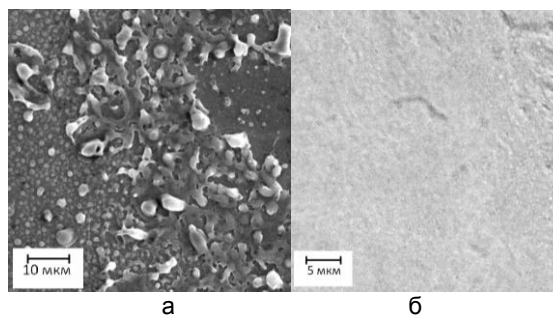


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности стали, обработанной компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 9 Дж/см² (а) и 25 Дж/см² (б).

Результаты исследования поперечного сечения стали показаны на рис. 3. При плотности поглощенной энергии 10 Дж/см² наблюдается образование островкового слоя на поверхности, который является результатом частичного расплавления нанесенных покрытий.

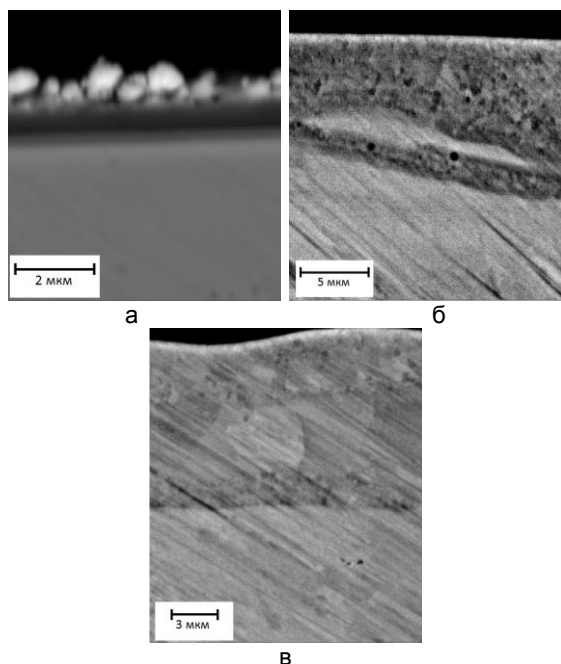


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечного сечения стали, обработанной компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 10 Дж/см² (а), 20 Дж/см² (б) и 20 Дж/см² (два импульса) (в).

При плотности поглощенной энергии 20 Дж/см² покрытия полностью перемешиваются со сталью с образованием модифицированного слоя толщиной до 10 мкм. При обработке двумя импульсами толщина слоя незначительно увеличивается до 12 мкм, а контраст модифицированного слоя становится менее заметным, что свидетельствует об уменьшении концентрации легирующих элементов в стали, что может быть связано как с их распределением на большую глубину, так и с их большим испарением при большем количестве импульсов. С ростом количества импульсов также улучшается однородность модифицированного слоя по толщине.

Результаты исследования фазового состава методом рентгеновской дифракции приведены на рис. 4. При воздействии компрессионных плазменных потоков образуются силициды TiSi и WSi₂. Однако при увеличении количества импульсов доля силицидов уменьшается или они исчезают вовсе. Это связано с тем, что после второго импульса концентрация легирующих элементов в поверхностном расплаве уменьшается, в результате чего силицид не образуется, а элементы покрытий просто растворяются в поверхностном слое стали. Следует отметить, что в при данных параметрах покрытий образуется силицид TiSi, а не Ti₅Si₃. Дальнейшие исследования будут направлены на подбор толщины покрытий и параметров воздействия, обеспечивающих формирование именно данного силицида.

Результаты исследования концентрации титана в поверхностном слое методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, титан распределен по всей глубине модифицированного слоя,

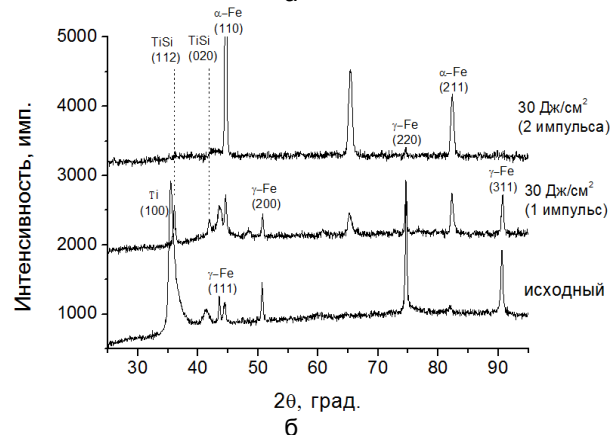
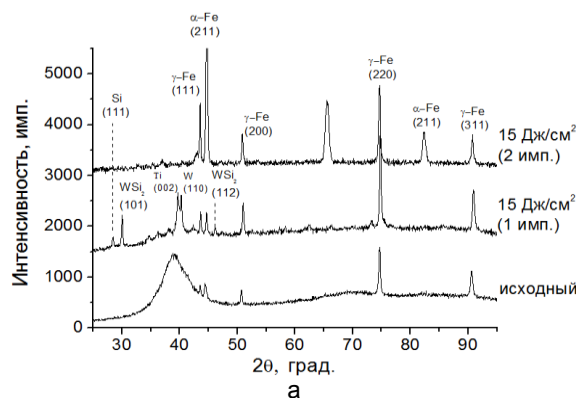


Рис. 4. Рентгенограммы стали, легированной титаном, вольфрамом и кремнием (а) и легированной титаном и кремнием (б).

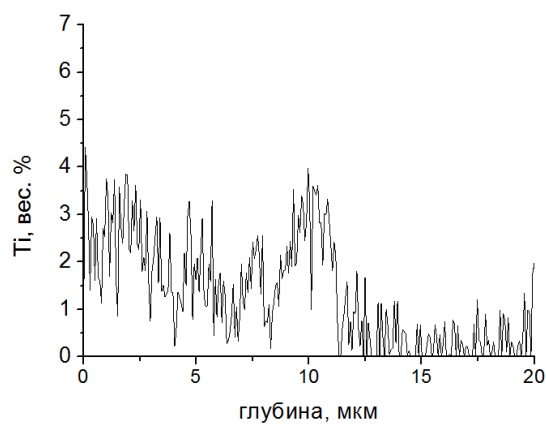


Рис. 5. Концентрационный профиль титана в стали, обработанной одним импульсом компрессионного плазменного потока с плотностью поглощенной энергии 25 Дж/см².

которая составляет 11 мкм, а его концентрация составляет примерно 2 – 3 вес. %.

Заключение

В результате воздействия компрессионного плазменного потока на сталь с нанесенными покрытиями титана, кремния и вольфрама происходит равномерное легирование вещества покрытия на глубину до 12 мкм, при этом формируются силициды TiSi и WSi₂.

Список литературы

1. Zou X., Lu X., Zhou Z. et al. // *Electrochemistry Communications*. 2012. V. 21. P. 9–13.
2. Zou X., Lu X., Li C. et al. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. № 18. P. 5173–5179.
3. Zou X., Lu X., Zhou Z. et al. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 56. № 24. P. 8430–8437.
4. Guan Q.L., Wang H.Y., Li S.L. et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 456. № 1. P. 79–84.

5. Kishida K., Fujiwara M., Adachi H. et al. // *Acta Materialia*. 2010. V. 58. № 3. P. 846–857.
6. Ugllov V.V., Kvasov N.T., Kudaktsin R.S. et al. // *Surf. and Coat. Tech.* 2013. V. 235. P. 685–690.

FORMATION OF STRUCTURE-PHASE STATES CONTAINING SILICIDES OF Ti AND W IN STEEL BY COMPRESSION PLASMA FLOW

Valyantín Astashinsky, Raman Kudaktsin, Anton Kuzmitsky
A.V. Lykov *Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences,
P. Brovka str. 15, Minsk, 220072, Belarus, ast@htmi.by*

The results of study of structure and phase composition of surface layer in carbon steel, doped with titanium, silicon and tungsten by compression plasma flow are reported. It was found by scanning electron microscopy that modified layer forms in steel. Its thickness is 1–12 μm depending on absorbed energy density (5–30 J/cm^2). It was found by means of X-ray diffraction that silicides TiSi and WSi_2 form in modified layer. It was found by energy dispersion X-ray spectroscopy that doping elements are uniformly distributed throughout the thickness of modified layer.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТОНКИЕ ПЛЕНКИ TiAlN/Si

Г.Д. Ивлев, В.А. Зайков, И.М. Климович, О.Р. Людчик
*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, ivlev-1947@mail.ru*

Методом оптической микроскопии исследовано воздействие интенсивного наносекундного (70 нс) излучения рубинового лазера ($\lambda = 0.69$ мкм) на состояние тонкоплёночной системы TiAlN/Si. Получены данные о динамике отражательной способности зон лазерной обработки на длине волны зондирующего излучения 1.06 мкм. Исследуемые образцы приготавливались методом магнетронного распыления мишени с сопутствующим формированием тонкой (0.5 мкм) плёнки TiAlN на кремниевой подложке и облучались при плотностях энергии 0.5–1.6 $\text{Дж}/\text{см}^2$.

Введение

Импульсная лазерная обработка (ИЛО) является эффективным методом модификации свойств различных материалов и исследования изменений их физических свойств в условиях высокоэнергетического воздействия лазерного излучения. В этом плане представляет научный интерес изучение эффектов ИЛО тонких плёнок бинарного нитрида TiAlN - материала, используемого для формирования износостойких упрочняющих слоёв в технологии производства режущих инструментов [1, 2] и защитных покрытий [3]. Цель данной работы заключается в исследовании поведения собственно тонкой плёнки TiAlN, сформированной на неметаллической подложке – Si (100), под действием интенсивного лазерного излучения наносекундной длительности.

Основная часть

Тестируемые образцы приготавливались путём магнетронного распыления составной Ti – Al мишени в аргон-азотной атмосфере при давлении около $7 \cdot 10^{-2}$ Па, сопровождаемого образованием на кремниевой подложке, находящейся в рабочей камере, субмикронной (0.5 мкм) плёнки TiAlN с примерно одинаковым процентным соотношением Ti и Al и столбчатой структурой в попе-

речном сечении (рис. 1). Измерение элементного состава плёнки методом резерфордовского обратного рассеяния (установка AN-2500 HVEE) показало атомарное содержание Ti – 34.69%, Al – 31.61, азота – 33.69 и кислорода – 0.01%.

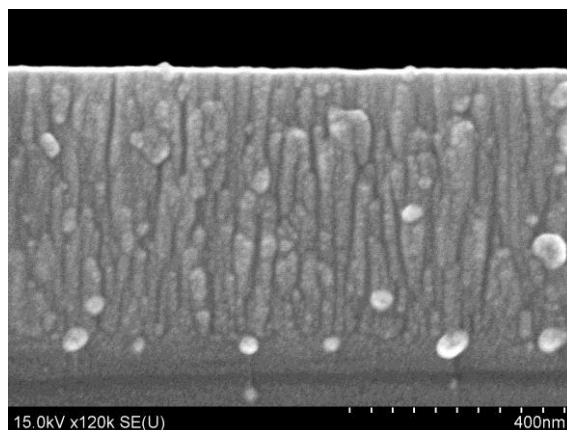


Рис. 1. Вид пленки на сколе образца TiAlN/Si (растровый электронный микроскоп Hitachi S-4800).

Исследование эффектов ИЛО подготовленных образцов проводилось в экспериментальных условиях [4, 5] с применением рубинового лазера,

работавшего в режиме генерации одиночных импульсов излучения ($\lambda = 0,69$ мкм), длительность которых составляла 70 нс по уровню 0,5. В центральную область ~ 1 мм зоны ИЛО (диаметр 4 мм) направлялось сфокусированное зондирующее излучение ($\lambda = 1,06$ мкм) р-поляризации при угле падения 30° . Отражённая от образца часть потока пробного пучка детектировалась фотоэлектронным умножителем ЭЛУ-ФТК, связанным со входом цифрового осциллографа В-424. Плотность энергии облучения W системы TiAlN/Si варьировалась ослабляющими нейтральными фильтрами в интервале $0,5-1,6$ Дж/см² при неравномерности распределения W , воспроизводимой от импульса к импульсу, с отклонением не выше $\pm 5\%$ от средней по пятну. Состояние областей ИЛО изучалось визуально и под микроскопом.

После ИЛО при $W = 0,5$ Дж/см² состояние облучённой поверхности образца практически не отличалась от исходного. Зона ИЛО не выделялась на пластине TiAlN/Si. При последовательном повышении W в интервале $0,6-0,9$ Дж/см² и однократным облучением новых участков эффект ИЛО становился заметным по появлению слабого оптического контраста зон лазерного воздействия на общем фоне поверхности пластины. Это указывает на изменение физического состояния слоя TiAlN и, вероятно, его исходной структуры (рис. 1) в связи с высокотемпературным нагревом во время действия лазерного импульса и термостимулированными кинетическими процессами, не приводящими, однако, к разрушению плёнки.

В этих условиях лазерного воздействия получены осциллограммы, характеризующие динамику отражательной способности зоны ИЛО $R(t)$ на длине волны зондирующего пучка (рис. 2). Осциллограммы «б» и «в» соответствуют $W = 0,64$ Дж/см² и $0,82$ Дж/см². Из них следует, что во время лазерного нагрева плёнки, её отражательная способность R несколько уменьшается от начальной величины (R_H), затем возрастает до конечной (R_K), причём за время, которое существенно больше при втором значении W . Это связано с более длительной в этом случае стадией остывания нагретого слоя - нагретого до большей пиковой температуры.

В описанной ситуации агрегатное состояние слоя TiAlN в процессе ИЛО, вероятнее всего, не меняется. Однако строение/морфология плёнки может трансформироваться вследствие релаксационных процессов, связанных с возникновением в нём термостимулированных механических напряжений, которые обусловлены значительным одномерным (вглубь образца) градиентом температуры. Изучение областей ИЛО ($W = 0,6-0,9$ Дж/см²) под микроскопом показало (рис. 3), что указанные процессы приводят к образованию системы латеральных ячеек микронных размеров, превышающих толщину самой плёнки TiAlN.

Средний размер ячеек, уменьшающийся с увеличением W , составляет $1,8$ мкм ($0,64$ Дж/см²); $1,4$ ($0,75$); $1,1$ ($0,82$) и 1 мкм ($0,9$ Дж/см²).

При повышении W до порогового значения ~ 1 Дж/см² достигается разрушение слоя TiAlN вследствие изменения его агрегатного состояния

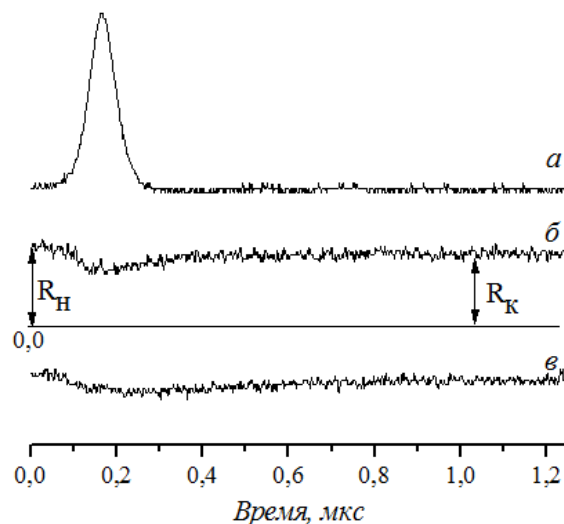


Рис. 2. Осциллограммы лазерного импульса (а) и выходного сигнала фотоприёмника, детектирующего зондирующее излучение, отражённое от образца TiAlN/Si: $W = 0,64$ (б) и $0,82$ Дж/см² (в).

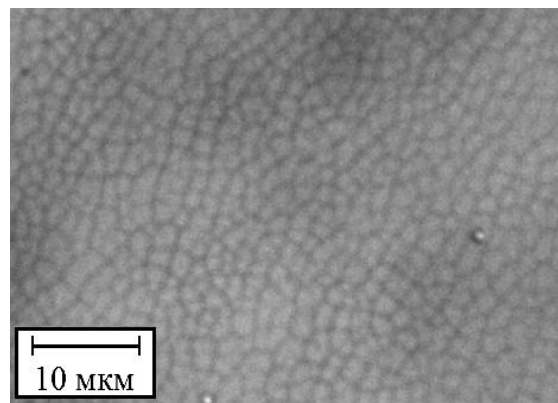


Рис. 3. Микрофотография поверхности образца, облучённой при $W = 0,64$ Дж/см².

во время действия лазерного излучения и абляции, что приводит к удалению части плёнки с поверхности подложки Si (рис. 4) в местах с повышенной в пределах неоднородности лазерного пятна ($\pm 5\%$) величиной поглощённой энергии. Поверхность подложки при этом не разрушается. В условиях развитой абляции (при наибольшей в эксперименте плотности энергии $1,6$ Дж/см²) наблюдалась эрозия всей поверхности зоны ИЛО.

Согласно результатам оптических измерений на длине волны лазерного излучения отражательная способность плёнки $R = 0,28$, а коэффициент пропускания составляет $2,3 \cdot 10^{-4}$, что соответствует натуральному показателю поглощения $k = 1,7 \cdot 10^5$ см⁻¹. Это означает, что лазерное излучение поглощается с выделением тепла в слое, на порядок меньшем толщины плёнки. Поскольку TiAlN обладает низкой теплопроводностью, теплоотвод в подложку в энергетическом балансе взаимодействия лазерного излучения с плёнкой не имеет существенного значения. То есть, весьма быстрый (наносекундный) нагрев плёнки, изменение агрегатного состояния и абляция TiAlN происходят без существенного повышения тем-

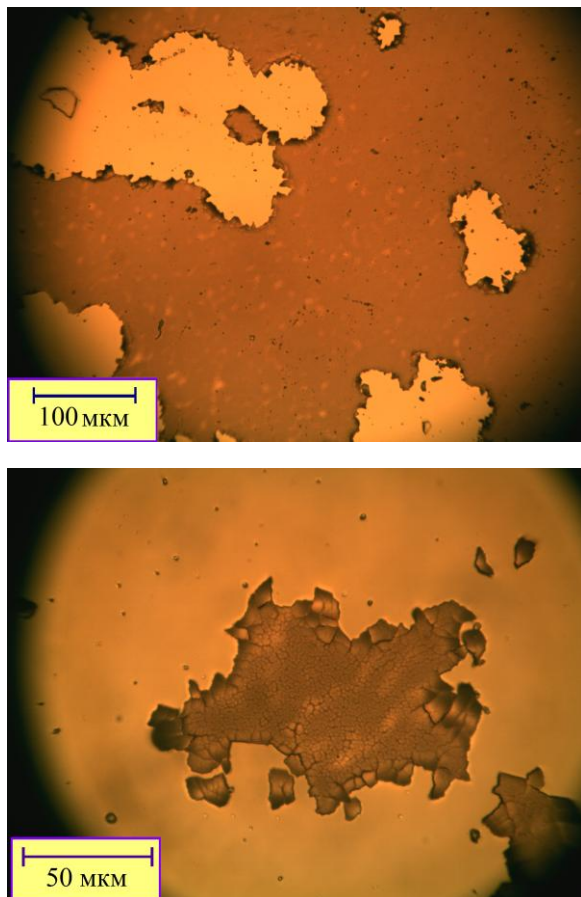


Рис. 4. Фрагменты изображения поверхности зоны ИЛО ($W = 1.0 \text{ Дж/см}^2$) в поле зрения микроскопа.

пературы приповерхностной области подложки Si. Это можно заключить также, если учесть, что порог лазерно-индуцированного плавления поверхности собственно монокристалла кремния $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$ [4], тогда как при такой же величине W облучение системы плёнка TiAlN/подложка Si приводит к удалению части плёнки в зоне ИЛО вследствие абляции без визуально заметного

нарушения состояния поверхности монокристалла Si (рис. 4).

Заключение

Проведённое исследование позволяет заключить, что в определённом интервале плотностей энергии наносекундного лазерного облучения тонкоплёночной системы TiAlN/Si ниже установленного порога разрушения/абляции субмикронной плёнки TiAlN лазерно-индуцированные теплофизические процессы приводят к изменению её морфологии. При этом в динамике лазерного воздействия наблюдается термостимулированное уменьшение отражательной способности плёнки на длине волны зондирующего излучения. В условиях термостимулированного разрушения плёнки основная часть поглощённой энергии лазерного импульса связана с нагревом бинарного нитрида TiAlN, изменением его агрегатного состояния и удалением с подложки кремния в результате абляции.

Благодарности

Работа выполнена в рамках задания 2.3.08.2 «Формирование и модификация наноструктурированных многокомпонентных металл-углеродных покрытий ионно-плазменными и лазерными потоками в вакууме для использования в точном машиностроении, оптике» ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы».

Список литературы

1. Leyendecker T., Lemmer O., Esser S., Ebberink J. // Surface and Coatings Technology. 1991. V. 48. P. 175.
2. Vetter J. // Surface and Coatings Technology. 1995. V. 719. P. 76-77.
3. Погребняк А.Д. и др. // Журнал технической физики. - 2011. Т. 81. № 7. С.124-131.
4. Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И. // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. № 6. С.69-72.
5. Новиков Г.А. и др. // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 3. С. 89-95.

NANOPULSED LASER RADIATION EFFECT ON THIN TiAlN/Si FILMS

G.D. Ivlev, V.A. Zaikov, I.M. Klimovich, O.R. Luidchik
Belarusian State University,
pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, 220030, Belarus, ivlev-1947@mail.ru

Influence of intensive nanosecond (70 ns) ruby laser-irradiation ($\lambda = 0.69 \mu\text{m}$) on the state of TiAlN/Si thin film system has been investigated by means of optical microscopy. Data on the dynamics reflectivity of laser-treated zones have been obtained at $1.06 \mu\text{m}$ wave-length of probing radiation. Studied samples were prepared by magnetron sputtering of a composite target with attendant formation of thin TiAlN film ($0.5 \mu\text{m}$) on silicon substrate and irradiated under energy densities of $0.5\text{--}1.6 \text{ J/cm}^2$.

АНАЛИЗ МЕТОДОМ ФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ЭВОЛЮЦИИ ГЕОМЕТРИИ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Т.К. Барабаш, А.Г. Масловская
Амурский государственный университет,
Игнатьевское шоссе, 21, Благовещенск, 675027, Россия,
barabash-tatyana@mail.ru, maslovskayaag@mail.ru

В работе представлены результаты фрактального анализа модификации геометрии доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов при наблюдении с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Приведены оценки фрактальных характеристик геометрии доменных конфигураций, визуализируемых в режимах статического и динамического контраста РЭМ. Показано, что фрактальные методы являются чувствительным средством анализа степени несовершенств доменных структур и доменных границ и могут быть использованы для количественной характеристики наблюдаемых модификаций при исследовании сегнетоэлектриков в РЭМ. Установлено, что эффект эрозии доменной границы сегнетоэлектрика, индуцированной электронным облучением в режиме токов электронно-стимулированной поляризации, характеризуется значительным увеличением фрактальной размерности. В режимах динамического контраста было отмечено, что усложнение доменной структуры в процессе ее динамики характеризуется увеличением значения фрактальной размерности изображения и незначительным увеличением фрактальной размерности границ.

Введение

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) является аналитическим прибором, который нашел широкое применение в самых разнообразных областях научной и практической деятельности. Уникальные аналитические возможности РЭМ регистрировать специфические отклики при воздействии электронного пучка позволяют всесторонне исследовать материалы, которые обладают высокой чувствительностью по отношению к внешним воздействиям. Актуальные направления РЭМ связаны не только с визуализацией топографии поверхности, но и также с исследованием потенциального рельефа полярных материалов. В связи с чем, начиная с середины прошлого века, аналитические возможности РЭМ применяются для визуализации доменной структуры, исследования и модификации электрических свойств сегнетоэлектриков. При этом одним из ключевых вопросов является исследование изменений образцов, которые потенциально могут быть инициированы воздействием электронного луча РЭМ. В цикле работ [1-3] представлены исследования возможностей применения нестандартных методов РЭМ для анализа и модификации сегнетоэлектрических образцов. В частности, методика токов электронно-стимулированной поляризации [2] позволяет визуализировать доменную структуру и одновременно регистрировать ток переключения поляризации образца.

Рядом авторов [4-9] были констатированы фрактальные геометрические свойства, присутствующие сегнетоэлектрическим доменным структурам, формирование которых представляет результат процессов самоорганизации физической системы. Установить самоподобность строения оказалось возможным с использованием концепций теории фракталов, которая представляет одно из направлений математической формализации широкого класса объектов, обладающих сложной и нерегулярной структурой. Фрактальный анализ геометрических свойств изображений доменных структур сегнетоэлектриков, визуализируемых с помощью методик РЭМ, обладает

рядом специфических особенностей в силу того, что картина потенциального контраста в РЭМ есть результат взаимодействия пучка электронов с исследуемым образцом. В режиме вторичных электронов, эмитированных с поверхности доменов противоположной полярности, регистрируется потенциальный контраст образца. В ряде активных режимов зондирования, в частности, в режиме токов электронно-стимулированной поляризации, видеосигнал, снимаемый с образца, и, как следствие, наблюдаемый контраст, отражают поляризационные процессы, происходящие в сегнетоэлектрическом кристалле. Поэтому неоднородности на изображении будут соответствовать неоднородностям распределения поляризации, которые можно связать с накоплением инжектированного заряда, распределением дефектов, а также со стохастическим процессом появления зародышей (эффектом Баркгаузена). Фрактальный анализ является чувствительной методикой исследования степени несовершенств доменных границ и может быть использован для количественной характеристики наблюдаемых модификаций в изображении доменных структур. В связи с чем, целью настоящей работы является исследование фрактальных характеристик растровых изображений доменных конфигураций типичных сегнетоэлектриков, наблюдаемых в режимах статического и динамического контраста РЭМ.

Оценка фрактальных характеристик РЭМ-изображений доменных структур сегнетоэлектриков в режиме статического контраста

Центральным понятием фрактального анализа является понятие фрактальной размерности объекта [10]. Размерность дает количественную оценку степени неоднородности и нерегулярности самоорганизованных структур. Метод фрактальной параметризации основан на соотношении «число частиц N – мера»:

$$N \sim (\delta/\delta_0)^D \quad (1)$$

и дает способ вычисления фрактальной размерности D физического объекта. Бинаризованное изображение разбивается на 2^{2n} частей – кластеров, после чего для каждого разбиения подсчитывается число квадратов, которые содержат в себе хотя бы одну точку объекта – N . Затем в двойном логарифмическом масштабе строят зависимость числа квадратов N , покрывающих кластер, от их размера δ_0 , из чего легко определить фрактальную размерность объекта: $\log_a N \sim -D \cdot \log_a \delta_0$.

Для оценки фрактальной размерности двумерных структур, на изображении которых можно выделить кластеры – «фрактальные острова», можно воспользоваться соотношением, связывающим периметр P и площадь S кластера [10]:

$$P = C \cdot \delta^{1-D} \cdot S^{D/2}. \quad (2)$$

Принимая за единицу эталон длины δ (для растрового изображения – это один пиксель) связь периметра и площади дает соотношение: $\log_a P = (D/2) \log_a S$.

Проведен фрактальный анализ для изображений границы линзообразного домена ТГС, наблюдаемого в режиме токов электронно-стимулированной поляризации [3] при токе зонда $I = 10^{-9}$ А, значениях ускоряющих напряжений $U = 3-5$ кВ, при различном времени облучения. На рис. 1 приведены соответствующие микрофотографии и значения фрактальных размерностей, которые были рассчитаны методом «островов среза» (2) для оценки степени шероховатости и изрезанности границы.

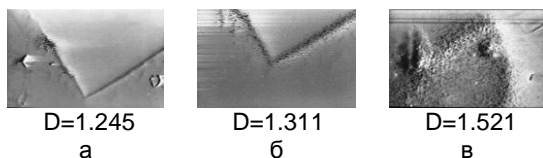


Рис. 1. Визуализация доменных границ ТГС в режиме токов электронно-стимулированной поляризации [3] и соответствующие значения фрактальной размерности: а – граница линзообразного домена, б – эрозия изображения при длительном облучении, в – фрагмент домена после 5 мин облучения.

Длительное облучение образца приводит к эрозии изображения: линия границы распадается на ряд точек и расширяется (рис. 1в). Эрозия может быть обусловлена изменением структуры приграничной области с разветвленной антипараллельной структурой шириной до 10 мкм. Нетрудно заметить, что увеличение фрактальной размерности характеризует усложнение геометрии доменов.

Оценка фрактальных характеристик растровых изображений доменных структур сегнетоэлектриков в режиме динамического контраста

Принимая во внимание возможности, которые предоставляют методы визуализации динамического контраста, возникает интерес исследовать эволюцию фрактальной размерности в последо-

вательных стадиях динамики доменной структуры, индуцированной электронным зондом в РЭМ.

Проведем анализ для экспериментальных данных, полученных при использовании метода потенциального электронного контакта [1]. Результат анализа методом покрытий для последовательных стадий визуализации динамики изменения доменной структуры титаната бария характеризует последовательное усложнение доменной структуры с распределением фрактальной размерности в следующем диапазоне: $D = [1.608, 1.613, 1.729, 1.734]$. При этом степень изрезанности и шероховатости доменных границ меняется незначительно: $D^* = [1.261, 1.263, 1.269, 1.277]$. Исследование в этом же режиме кристаллов титана висмута при приложении поля, направленного перпендикулярно плоскости образца, позволило констатировать, что воздействие электронного зонда индуцирует перемещение стенок, разделяющих антипараллельные s -компоненты спонтанной поляризации. Разрастание доменов с параллельной полю s -компонентой путем расширения клиньев, образующихся на 90° доменной стенке, сопровождается увеличением фрактальной размерности, вычисленной методом покрытий, от $D = 1.784$ до $D = 1.807$. Фрактальность же самих доменных границ остается в узком интервале $D \in (1.61, 1.66)$.

Характерной чертой процесса переключения поляризации кристалла ТГС является воспроизводимость процесса от цикла к циклу. Анализ скейлинговых характеристик РЭМ-контраста доменов ТГС в процессе динамики доменной структуры, наблюдаемой в режиме потенциального контакта, проводился с использованием видеофайла с визуализацией полного цикла переключения поляризации в кристалле ТГС [3] (рис. 2). Для получения данных, пригодных для фрактального анализа, была осуществлена оцифровка изображений с интервалом 1 с. Фрактальный анализ геометрии доменных границ, как при росте положительных, так и при прорастании отрицательных доменов, проведенный методом «островов среза», давал изменение размерности в интервале $D \in (1.012, 1.214)$.

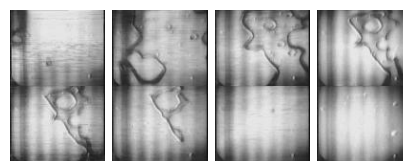


Рис. 2. Фрагменты РЭМ-изображения доменной структуры кристалла ТГС в полном цикле переключения поляризации в режиме потенциального электронного контакта [1] с распределением фрактальной размерности в диапазоне (1.012, 1.214).

Минимальное значение соответствовало начальному этапу зарождения зародышей новой фазы с практически регулярными границами. Максимальное значение соответствовало критическому состоянию: площадь переключенной области была равна площади непереключенной области.

Визуально наблюдаемым закономерностям динамики доменной структуры можно поставить в

соответствие закономерности изменения фрактальной размерности. Для анализа результатов расчета фрактальной размерности изображений, проведенного методом покрытий, построим зависимость фрактальной размерности изображений от времени, которая может быть приемлемо аппроксимирована квадратичной функцией (рис. 3а). Если рассмотреть временную зависимость фрактальной размерности для роста положительных и отрицательных доменов на одном графике, можно сделать вывод о том, что усложнение доменной структуры как для роста положительных, так и для роста отрицательных доменов происходит практически одинаково (рис. 3б).

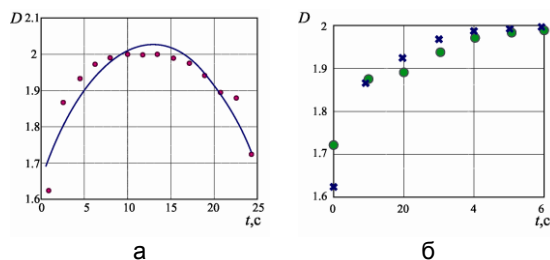


Рис. 3. Временная зависимость фрактальной размерности, вычисленная методом покрытий: а – динамика изменения фрактальной размерности для α – положительных и χ – отрицательных доменов (б).

Этот факт позволяет заключить, что не только статические и квазистатические доменные конфигурации характеризуются фрактальным строением, но и динамика доменов, индуцированная электронным зондом, представляет процесс самоорганизации.

Заключение

Таким образом, методы фрактального и мультифрактального анализа являются чувствительной методикой исследования степени несовершенств доменных структур и доменных границ и могут быть использованы для количественной характеристики наблюдаемых модификаций при исследовании сегнетоэлектриков в РЭМ, в частности, связанных с накоплением инжектированного заряда, распределением дефектов, а также со

стохастическим процессом появления зародышей (эффектом Баркгаузена).

Показано, что для режима токов электронно-стимулированной поляризации эффект эрозии доменной границы в кристалле ТГС, индуцированной электронным облучением, характеризуется увеличением фрактальной размерности с $D=1.245$ до $D=1.521$. В режимах динамического контраста усложнение структуры в процессе ее динамики характеризуется увеличением значения фрактальной размерности изображения и значительным увеличением фрактальной размерности границ. Подобного рода анализ, проведенный для поэтапных изображений полного цикла переключения поляризации ТГС в режиме потенциального электронного контакта, позволяет сделать вывод о том, что усложнение доменной структуры как для бокового роста положительных, так и отрицательных доменов происходит одинаково: фрактальная размерность изображения изменяется в пределах $1.63 < D < 1.99$, границ доменов – $1.012 < D < 1.214$.

Список литературы

1. Согр А.А., Бородин В.З. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1984. Т. 4. № 6. С. 1086-1089.
2. Sogr A.A., Maslovskaya A.G., Kopylova I.B. // Ferroelectrics. 2006. V. 341. P. 29.
3. Масловская А.Г., Копылова И.Б. Взаимодействие электронных пучков средних энергий с сегнетоэлектрическими материалами. Владивосток: изд-во Дальнаука, 2010. 204 с.
4. Ozaki T., Fujii K., Ohgami J. // Journal of the physical Society of Japan. 1993. V. 62. № 9. P. 3027-3030.
5. Shur V.Ya., Kuznetsov D.K., Lobov A.I. et al // Ferroelectrics. 2006. V. 341. P. 85-93.
6. Jeng Y-R., Tsai P-C., Fang T-H // Microelectronic Engineering. 2003. V. 65. P. 406-415.
7. Wu Z., Duan W., Wu J., Gu B-L. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 325703-325707.
8. Galiyarova N., Donysova L. // Ferroelectrics. 1999. V. 222. P. 269-274.
9. Maslovskaya A.G., Barabash T.K. // Physics Procedia. 2012. № 23. P. 81-85.
10. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 128 с.

FRactal Parameterization Analysis of Ferroelectric Domain Structure Evolution Under Electron Beam Exposure

T.K. Barabash, A.G. Maslovskaya
Amur State University,

21, Ignatyevskoe Shosse, Blagoveshchensk, 675027, Russia,
barabash-tatyana@mail.ru, maslovskayaag@mail.ru

The paper presents some fractal analysis results of modified ferroelectric domain structure observed with scanning electron microscope (SEM). The fractal geometry characteristics of domain structures visualized with use of static as well as dynamic modes of SEM were estimated. The fractal methods give sensitive technique to analyze imperfection of domain structure images and also they can be used for quantitative characterizing of modifications observed with SEM modes. It is established that the erosion effect of the ferroelectric domain boundaries induced by electron irradiation in the mode of electron beam stimulated polarization current mode is characterized by significant increase in fractal dimension. In the modes of dynamic contrast it was noted that complication of domain structure in the course of its dynamics is characterized by increase in value of image fractal dimension and insignificant increase in fractal dimension of boundaries.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА YAG ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ШИРОКОПОЛОСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: МОРФОЛОГИЯ КРАТЕРОВ И ДЕФОРМАЦИЯ МАТЕРИАЛА

Н.Е. Быковский¹⁾, Ю.В. Сенатский¹⁾, Е.В. Заведеев^{2, 3)}, В.Г. Ральченко^{2, 3)}

¹⁾Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр., 53, Москва, 119991, Россия

²⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991, Россия

³⁾Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Каширское шоссе, 31, Москва, 115409, Россия

nbykovsky@sci.lebedev.ru, senatsky@sci.lebedev.ru, zavedeev@nsc.gpi.ru, ralchenko@nsc.gpi.ru

Исследованы кратеры на поверхности пластинки из кристалла YAG при облучении ее наносекундными лазерными импульсами с интенсивностью 10^9 - 10^{10} Вт/см² и широким (≈ 500 Å) спектром. Обсуждается механизм формирования кратеров в результате пластической деформации поверхности в процессе лазерного воздействия. Предложенный механизм учитывает особенности протекания нелинейных эффектов при воздействии широкополосного излучения на среду: при ВРМБ накачки акустические волны трансформируются в ударные волны, а на их фронтах развивается ВКР накачки. В результате точечные дефекты кристаллической решетки, образующиеся на фронтах ударных волн, увлекаются по направлению накачки, что приводит к деформации поверхности кристалла, протекающей с высокой скоростью.

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованиям активных сред на основе кристаллов и керамики Nd:YAG и Yb:YAG, которые находят применение в мощных лазерах [1-6]. Для экспериментов по взаимодействию наносекундных лазерных импульсов с кристаллом YAG и другими материалами в качестве источника излучения нами использовался лазер на центрах окраски (ЛЦО) LiF:F₂⁺ [7-11]. 20-30 нс импульсы (энергия до 100 мДж) широкополосного (~ 500 Å с максимумом при $\lambda \approx 0.91$ мкм) излучения ЛЦО фокусировались в пятно \varnothing 100-300 мкм на поверхность образцов кристаллов YAG, Yb:YAG, кварца, LiF. Подобный источник импульсов широкополосного излучения в исследованиях по лазерному разрушению кристаллов был применен нами впервые. Морфология структурных изменений на поверхности образцов из кристалла YAG под действием импульсов низкокогерентного излучения ЛЦО отличалась от разрушений с признаками плавления и абляции вещества, которые наблюдаются нередко в экспериментах по воздействию на образцы импульсов от традиционных когерентных источников, таких как Nd:YAG лазер. В настоящей работе сообщается о результатах обследования на оптическом профилемере и микроскопе кратеров на поверхности кристалла YAG, а также на поверхности образцов Yb:YAG, кварца, LiF, возникших под действием сфокусированного на образцы излучения ЛЦО с плотностью мощности 10^9 - 10^{10} Вт/см². Обсуждается механизм деформации поверхности и формирования кратеров в кристаллах.

Результаты эксперимента

Были получены микрофотографии и профили сканирования нескольких кратеров \varnothing 50-350 мкм и глубиной до 3 мкм на поверхности полированных пластин из кристалла YAG (толщина d=4мм) и кристалла Yb:YAG (20% концентрация Yb, d=1мм), образованных импульсами ЛЦО с энергией до 60 мДж. На рис. 1 представлены фото-

графии кратеров под микроскопом, а на рис. 2 – фотографии и результаты сканирования кратеров на оптическом профилемере ZYGO New View-5000.

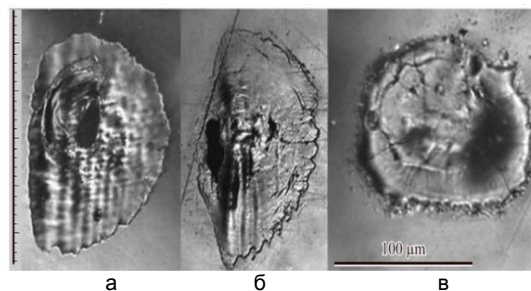


Рис. 1. Микрофотографии кратеров на поверхности кристаллов YAG (а, б, шкала - 11,8 мкм на 1 деление) и Yb:YAG (в).

Вытянутая форма некоторых кратеров связана с аберрациями пучка из-за наклона ($\sim 10^0$) линзы ($f \approx 12$ см), фокусировавшей излучение на образцы. Примечательные особенности кратеров на поверхности YAG: наличие по их периметру бортика высотой 200-500 нм и шириной 5-10 мкм, волнообразный рельеф внутри кратеров, а также отсутствие признаков плавления материала в кратере и выплесков расплава из кратера. На рис. 1б за пределами кратера на поверхности YAG видны царапины, имеющие продолжение внутри кратера, что указывает на отсутствие плавления или испарения материала на этих участках. При плавлении силы поверхностного натяжения сгладили бы поверхность, испарение также привело бы к исчезновению следов царапин в кратере. Морфология кратеров в Yb:YAG подобна морфологии кратеров в YAG. Однако, в отличие от YAG, в Yb:YAG при острой фокусировке излучения ЛЦО наблюдались кратеры с явными признаками плавления, трещинами, возникшими при остывании расплава, каплями расплава за пределами кратеров (рис. 1в), чего не наблюдалось в YAG. В Yb:YAG с 20% концентрацией коэффици-

ент поглощения излучения ЛЦО при переходах с основного уровня иона $\text{Yb}^2\text{F}_{7/2}$ на метастабильный $^2\text{F}_{5/2}$ составляет $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ [7]. При этом около 10% энергии накачки переходит в тепло при переходах между штарковскими компонентами этих уровней. Дополнительное (по сравнению с YAG) выделение тепла в Yb:YAG приводило к плавлению материала в кратере и выбросу расплава за его пределы (рис. 1в). В кристалле YAG, таким образом, изменения структуры поверхности происходили без плавления и наступали при интенсивностях излучения, меньших интенсивностей, вызывавших плавление и абляцию.

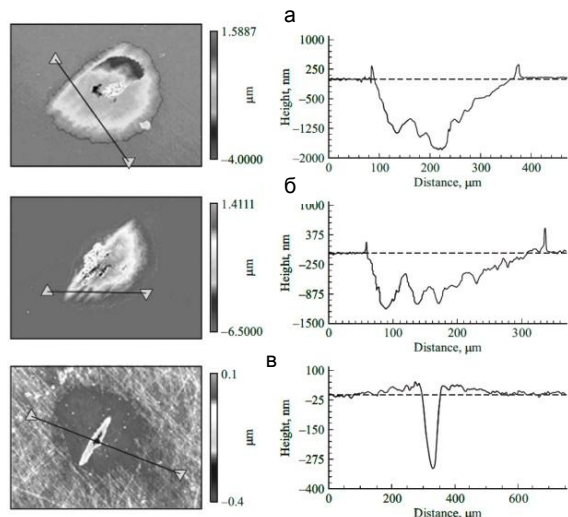


Рис. 2. Микрофотографии кратеров на поверхности кристалла YAG и их профилограммы вдоль прямых, отмеченных треугольниками; (а) и (б) соответствуют кратерам на рис. 1(а, б); кратер (в) образован импульсом с энергией ≈ 10 мДж; пунктирная линия - невозмущенная поверхность кристалла.

Отсутствие признаков плавления на поверхности кристалла YAG позволяет предположить, что структурные изменения (возникновение кратера, формирование бортика, рельефа внутри кратера) обусловлены не плавлением или испарением, а скорее перемещениями вещества, т.е. механизмом пластической деформации кристалла. Перемещение вещества может происходить как без изменения объема (за счёт скольжения дислокаций), так и с изменением объема при структурной перестройке кристаллической решётки - фазовом переходе [12]. На перемещение вещества затрачивается энергия. В случае прозрачного для падающего лазерного излучения кристалла энергия ему может быть передана только за счёт нелинейного взаимодействия излучения со средой. Такое взаимодействие было зарегистрировано для всех образцов из кристаллов YAG, Yb:YAG, кварца, LiF [8, 11]. Сопоставление параметров рассеянного кристаллами излучения с параметрами импульсов ЛЦО позволили связать рассеяние с процессами ВРМБ (вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна) и ВКР (вынужденного комбинационного рассеяния) излучения ЛЦО (накачки) [8, 11].

Взаимодействие широкополосной накачки с кристаллом

Предлагается следующее описание взаимодействия широкополосной накачки с кристаллами и объяснение продавливания поверхности в кристалле YAG. ВРМБ широкополосного излучения ЛЦО в кристаллах происходило с формированием периодической последовательности ударных волн, на фронтах которых происходило ВКР накачки [8, 11]. За счёт ВКР атомам среды передаются импульсы, вырывающие их из кристаллической решётки. Образовавшиеся междоузельные атомы подхватываются периодическими ($T \sim 50$ пс) бегущими по направлению накачки ударными волнами и загоняются вглубь кристалла, разогревая тонкий слой под поверхностью кристалла и увеличивая давление в нем. Оценка скорости пластической деформации для кристалла YAG - $1,5 \cdot 10^4$ см/с, что составляет заметную величину от скорости звука в этом кристалле. Поскольку продавливание поверхности кристалла YAG мы связываем с воздействием акустических волн, можно предположить, что интерференция этих волн (связанная с неоднородной структурой пятна накачки) создавала волнистую поверхность внутри кратера. Избыточное давление в области облучения в сочетании с высокочастотными периодическими нагрузками способствовало выдавливанию части материала вдоль границы области возбуждения с формированием бортика (рис. 2а, б).

В кристалле YAG при температуре $T \sim 1000^\circ$ и давлении $P \sim 2,5$ ГПа возможен фазовый переход по схеме: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{YAG}) \rightarrow 3\text{YAlO}_3(\text{YAP}) + \text{Al}_2\text{O}_3$ с уменьшением объема на $\sim 10\%$ [13]. Такие условия, как показывают оценки, достигались в тонких слоях под поверхностью кристалла YAG [14]. Уплотнение кристалла при фазовом переходе в слое 10 мкм на 10% обеспечивает продавливание поверхности ≈ 1 мкм, наблюдаемое на эксперименте (рис. 2а, б). При интенсивной накачке наблюдались кратеры, объем которых был во много раз больше выдавливаемого вокруг кратера бортика. Такая морфология кратера может свидетельствовать о фазовом переходе. При малых интенсивностях накачки объем кратера примерно совпадал с объемом материала, выдавливаемого на поверхности вокруг кратера (рис. 2в). При малой энергии накачки, когда параметры фазового перехода в YAG не достигались, скопившиеся в глубине кристалла междоузельные атомы за счёт дополнительного вносимого ими объема создавали внутренние напряжения, приводящие к выпучиванию поверхности вокруг кратера (рис. 2в).

В кристаллах кварца и LiF, облучавшихся в аналогичных условиях импульсами ЛЦО с энергией до 60 мДж, признаков плавления материала, также как и в кристалле YAG, отмечено не было. Не было отмечено и продавливания поверхности образцов кварца и LiF (рис. 3). Характерная морфология структурных изменений для кварца - растрескивание области облучения в виде розетки из лепестков, а для кристалла LiF - растрескивание поверхности вокруг области облучения в виде прямоугольной сетки (рис. 3). Таким образом, для кристаллов кварца и LiF, обладающих

меньшей, чем YAG, стойкостью к термомеханическим напряжениям, в отсутствие фазового перехода возникающие в слоях под поверхностью напряжения приводили к растрескиванию поверхности этих кристаллов.

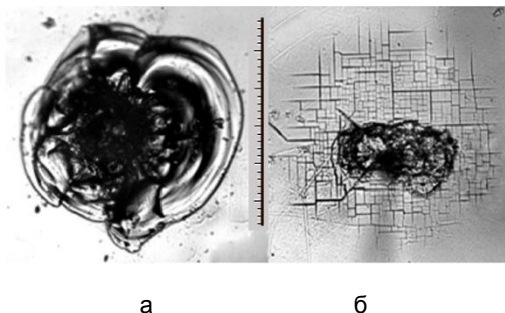


Рис. 3. Растрескивания внутри и вне кратеров на поверхности кристаллического кварца (а) и на поверхности кристалла LiF (б). Масштаб — 11.8 мкм на деление.

Заключение

Представленные данные позволяют предположить, что при взаимодействии импульса широкополосного излучения ЛЦО длительностью 20–30 нс с плотностью мощности 10^9 – 10^{10} Вт/см² с кристаллом YAG образование кратеров на поверхности этого кристалла происходило не в результате плавления и абляции, а в результате пластической деформации материала, вызванной смещением атомов в глубь кристалла с последующим снятием возникших напряжений за счет полиморфного перехода в среде или за счет выпучивания поверхности образца.

Список литературы

1. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B. and Aggarwall. // *Materials*. 2012. № 5. P. 258.
2. Senatsky Yu., Shirakawa A., Sato Y., Hagiwara J., Lu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T. // *Laser Physics Letters*. 2004. № 3. P. 500.
3. Bisson J., Feng Y., Shirakawa A., Yoneda H., Lu J., Yagi H., Yanagitani T. and Ueda K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. P. L1025.
4. Zelmon D., Schepler K., Guha S., Rush D., Hegde S., Gonzalez L. and Lee J. // *Proc. SPIE*. 2004. V. 5647. P. 255.
5. Xu S., Qiu J., Jia T., Li Ch., Sun H., Xu Zh. // *Optics-Communications*. 2007. V. 274. P. 163.
6. Smith A. and Do B. // *Appl. Optics*. 2009. V. 48. P. 3509.
7. Басиев Т.Т., Быковский Н.Е., Конюшкин В.А., Сенатский Ю.В. // *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34. С. 1138.
8. Быковский Н.Е. // *Препринт ФИАН*. 2005. №16.
9. Быковский Н.Е. // *Препринт ФИАН*. 2006. №36.
10. Быковский Н.Е., Сенатский Ю.В. // *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38. С. 813.
11. Vykovsky N. and Senatsky Yu. Excitation of Periodical Shock Waves in Solid-State Optical Media (Yb:YAG, Glass) at SBS of Focused Low-Coherent Pump Radiation: Structure Changes, Features of Lasing (in Acoustic Waves: from Microdevices to Helio-seismology) Ed. BeghiMG. InTech. 2011. 369 p.
12. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. - Киев: Наукова думка, 1981. 327 с.
13. Hreniak D., Gierlotka S., Łojkowski W., Stręk W., Mazur P. and Fedyk R. // *Solid State Phenomena*. 2005. V. 106. P. 17.
14. Быковский Н.Е., Заведеев Е.В., Сенатский Ю.В. // *Препринт ФИАН*. 2014. № 20.

CHANGES IN THE STRUCTURE OF THE YAG CRYSTAL SURFACE UNDER THE ACTION OF NANOSECOND PULSES OF BROADBAND LASER RADIATION: MORPHOLOGY OF CRATERS AND MATERIAL DEFORMATION

N.E. Bykovsky¹⁾, Yu.V. Senatsky¹⁾, E.V. Zavedeev^{2, 3)}, V.G. Ralchenko^{2, 3)}

¹⁾P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
53 Leninskiy Prospekt, Moscow, 119991, Russia

²⁾A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
38 Vavilova Str., Moscow, 119991, Russia

³⁾National Research Nuclear University MEPhI,
31 Kashirskoye shosse, Moscow, 115409, Russia

nbykovsky@sci.lebedev.ru, vg_ralchenko@mail.ru, senatsky@sci.lebedev.ru

A beam of broadband (~500 Å) radiation from LiF:F₂⁺ color center laser (pulses with a duration of 20–30 ns and energy of up to 100 mJ in the spectral range 0.89–0.95 μm with the maximum at λ≈0.91 μm) was focused to a spot with a diameter of 100–300 μm (radiation intensity of 10⁹–10¹⁰ W/cm²) on the surface of YAG crystal sample. It was noticed that the morphology of structural changes on the YAG crystal surface under the action of color center laser (CCL) radiation of limited coherence differ from that observed in the cases of destruction with indications of melting and ablation of material, which often take place under the action on the crystal samples of pulses of traditional coherent laser sources such as the Nd:YAG laser. The mechanism of crater formation as a result of plastic deformation of the surface during the laser action has been discussed. The proposed mechanism takes into account nonlinear effects under the action of a broadband radiation on the medium. During the stimulated Brillouin scattering of pump CCL radiation, the induced acoustic waves are transformed into shock waves on whose fronts the stimulated Raman scattering develops. As a result, defects of the crystal lattice are dragged in the direction of pumping, which leads to deformation of the crystal surface, proceeding at a high rate. The role of a phase transition with the densification of the material which could occur at these conditions inside the YAG crystal surface layer before the melting of the crystal is discussed.

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР В КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

В.И. Варнина, Л.С. Марченко, М.Б. Пинковская, М.И. Старчик, Г.Г. Шматко
Институт ядерных исследований НАН Украины
пр. Науки, 47, Киев, 03680, Украина, myrglory@yahoo.com, lpo@kinr.kiev.ua

Показана возможность периодического структурообразования в кремнии в условиях высокоэнергетической и высокодозовой имплантации ионами гелия. Представлены результаты исследования структурных и оптических свойств монокристаллического кремния, облученного ионами гелия с энергией 27.2 МэВ при варьировании тока пучка. При флюенсах $\Phi \geq 10^{16}$ см⁻² наблюдается образование слоев перпендикулярно направлению пучка ионов. При токах ~ 0.25-0.45 мкА линейные структуры наблюдались как в пробежной для ионов части Si, так и в запробежной. С ростом тока пучка до ~ 1 мкА линейные структуры, состоящие из пустот, наблюдались только в области пробега ионов. Для объяснения наблюдаемого распространения упорядоченных структур в запробежную для ионов гелия части кремния привлекается понятие мобильных солитонов. Образование периодических структур из пустот связывается с движением фронта рекристаллизации от аморфных слоев, образовавшихся вследствие высокоэнергетического и высокодозового облучения кремния ионами гелия.

Полученные результаты имеют фундаментальное значение для более углубленного понимания природы взаимодействия облучения с веществом в условиях большой концентрации дефектов.

Введение

Накопленные к настоящему времени в радиационной физике твердого тела теоретические и экспериментальные данные указывают на возможность самоорганизации в ансамбле радиационных дефектов в условиях ионной имплантации [1-2]. Интерес к поведению гелия, имплантируемого в кремний, возник в связи с образованием пустот при больших флюенсах облучения [3-4]. Гелий слабо растворим в Si. В процессе облучения он собирается в газонаполненные вакансионные комплексы. При нагреве кремния выше $T \geq 400$ °С эти комплексы растут, гелий из них освобождается, оставляя пустоты. Поверхность пустот остается чистой, что делает их местами возможного геттерирования примесей из окружающей матрицы, а также центрами релаксации напряжений в решетке кремния.

В работе представлены результаты исследования структурных и оптических свойств монокристаллического кремния, облученного ионами гелия с энергией 27.2 МэВ флюенсом $\Phi \geq 5 \cdot 10^{16}$ см⁻² при варьировании тока пучка.

Цель работы – получение информации о природе и параметрах нарушенной структуры, оптических свойствах облученного кремния.

Эксперимент и методы исследований

Монокристаллический Si (FZ и Cz) облучался ионами гелия с энергией 27.2 МэВ $\Phi = 5 \cdot 10^{16} - 10^{17}$ см⁻² при варьировании тока пучка 0.25-1.0 мкА на циклотроне У-120 ИЯИ НАНУ. Проекционная длина пробега ионов данной энергии составляет ~ 360 мкм. Образцы в процессе облучения охлаждались проточной водой. Облученные образцы разрезались вдоль направления облучения, что позволяло изучать свойства кремния в области пробега ионов, торможения и в запробежной части.

Использовался ряд оптических и структурных методов: рентгеновская топография (РТ), избирательное травление (ИТ) и металлография (МГ), растровая электронная (РЭМ) и атомная силовая

(АСМ) микроскопия, микропрофилография (МП), а также ИК-спектроскопия.

Результаты эксперимента

Рентгеновская топография облученного образца кремния, снятая после обработки поверхности, показала значительные нарушения структуры в области торможения ионов на глубине ~ 360 мкм.

На микрофотографиях поверхности Si, облученного ионами гелия ($\Phi = 3.5 \cdot 10^{17}$ см⁻², ток пучка ~ 0.3 мкА), полученных в РЭМ (рис. 1), видны линии напряжений.

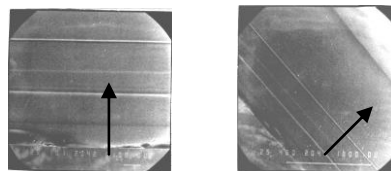


Рис. 1. Микрофотографии поверхности кремния после облучения ($\Phi = 3.5 \cdot 10^{17}$ см⁻², ток пучка ~ 0.3 мкА).

Расстояния линий от облучаемой поверхности представлены в таблице. Линии (III-IV) связаны с концом пробега ионов гелия.

| № стенок | Расстояние "стенок" дефектов от поверхности Si, мкм | | | |
|----------|---|-----|-----|-----|
| | МГ | РЭМ | | |
| | | # 1 | # 2 | # 3 |
| I | 132 | 150 | 145 | 140 |
| II | 242 | 282 | | |
| III | 341 | 362 | 337 | 327 |
| IV | 380 | 385 | 380 | 352 |
| V | 423 | | | 441 |
| VI | 627 | 636 | 666 | 637 |
| VII | 720 | 674 | | |
| VIII | 764 | | | |
| | | 865 | 839 | |

Другие линии проявляются как в пробежной, так и в запробежной части образца (эффект дальнего действия). С увеличением тока пучка до ~ 1 мкА линии напряжений наблюдались только в

области пробега ионов. Эффект дальнего действия не проявлялся. Число линий напряжений в пробежной части образца (ток пучка ~ 1 мкА) определялось, скорее всего, градиентом температуры по облучаемой поверхности, так как уменьшалось от центра образца к краю, где охлаждение максимально (рис. 2).

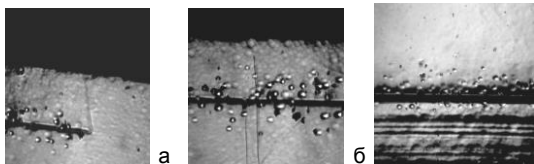


Рис. 2. Картина избирательного травления поверхности облученного Si, $\Phi=10^{17}$ см $^{-2}$, ток пучка ~ 1 мкА (а, б - край, в - центр образца). Увеличение $\times 137$.

Данные металлографии образца Si, облученного $\sim 10^{17}$ см $^{-2}$ при токе пучка ионов ~ 1 мкА после избирательного травления показали, что в пробежной для ионов части образца линии напряжений представляют собой слои, состоящие из пустот разной формы и размеров (рис. 3).

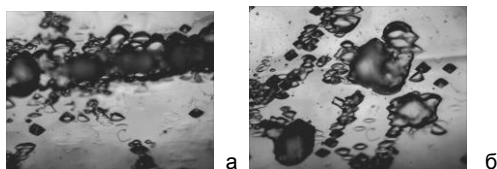


Рис. 3. Картина избирательного травления поверхности кремния (пустоты и ямки травления). Увеличение $\times 700$.

Пустоты наблюдались как изолированно друг от друга, так и в виде слоев. Кроме пустот вблизи слоев наблюдались дефекты упаковки и дислокации.

Микропрофилограмма поверхности образца показала распухание Si в области пробега ионов гелия. Разница в профиле облученной и необлученной части образца ~ 8 мкм. АСМ изображение подтверждает распухание Si: в области пробега гелия шершавость облученной поверхности по сравнению с необлученной значительно возрастает (рис. 4).

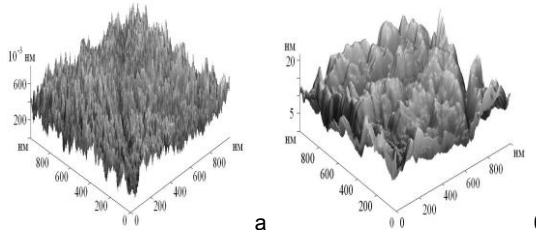


Рис. 4. АСМ фотография поверхности Si: до облучения (а), облучение ионами гелия 10^{17} см $^{-2}$ (б).

На спектрах ИК-поглощения облученного кремния, полученных на Фурье-спектрометре FIS-113V со спектральным разрешением 1.0 см $^{-1}$ при $T_{\text{ком}}$ в спектральной области $5000-400$ см $^{-1}$, дополнительного поглощения, связанного с облучением, не наблюдалось (рис. 5).

Обсуждение результатов

Известно [4], что в кремнии, облученном иона-

ми кэВ-ной энергии $\Phi \geq 10^{16}$ см $^{-2}$ при комнатной температуре в области торможения ионов образуется аморфный слой с центром в области с максимальным числом смещенных атомов. Толщина слоя растет с увеличением флюенса облучения. Избежать аморфизации можно повышением T облучения ≥ 250 °С. Это способствует рекристаллизации аморфного слоя и освобождению газа из вакансионных комплексов, после чего остаются пустоты.

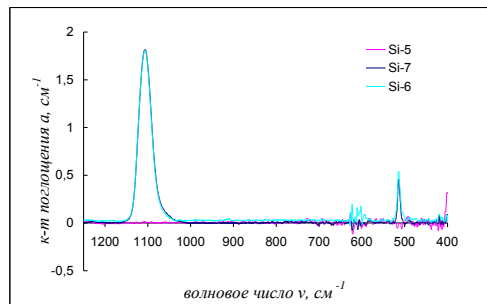


Рис. 5. Дифференциальные спектры поглощения кремния, облученного ионами гелия: Si-5 - $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$; Si-6 - $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$; Si-7 - $\Phi = 0$.

Образование вакансионных комплексов возможно при наличии высокой концентрации вакансий, которая определяется концентрацией распавшихся пар Френкеля. При используемых в настоящей работе МэВ-ных энергиях ионов гелия, эти условия выполняются лучше, чем при кэВ-ных энергиях.

Кластерирование вакансий в случае облучения кремния ионами гелия проявляется в виде образования газовакансионных комплексов, а избыточные междоузельные атомы образуют протяженные дефекты (дефекты упаковки, стержнеобразные и лентоподобные) [5].

Считается, что пороговым флюенсом ионов для образования газовакансионных комплексов в кремнии является флюенс $\Phi \geq 10^{16}$ см $^{-2}$. Более точная величина флюенса определяется температурой имплантации, энергией и массой ионов. При отжиге облученного кремния при 800 °С происходит восстановление структуры через эпитаксиальную рекристаллизацию по обе стороны образовавшегося аморфного слоя [6]. Начинается процесс на границе аморфного слоя и матрицы Si. Рекристаллизация способствует ускорению сегрегации газа, восстановлению нарушенной структуры (аморфного слоя) и образованию поликристаллического слоя.

Кроме этого, в случае больших флюенсов облучения в ионнооблученных материалах наблюдалось образование периодических структур [7-8].

Мы наблюдали (I пучка ~ 1 мкА, $\Phi \sim 10^{17}$ см $^{-2}$) два сильно нарушенных слоя, состоящие из пустот: 1 - в области торможения ионов на глубине ~ 360 мкм; 2 - ближе к облучаемой поверхности. В пробежной части кремния такие дефекты не обнаруживались. При уменьшении тока пучка до $0.25-0.45$ мкА наблюдались линии напряжений как в пробежной для ионов части кремния, так и за ее пределом. Это дает возможность путем

изменения тока пучка ионов (интенсивности облучения) получать разную слоистую картину распределения дефектов.

В работе [3] предполагается, что при отжиге кремния, облученного ионами гелия кэВ-ной энергии, заполненные гелием вакансионные комплексы двигаются в сторону облучаемой поверхности, после достижения которой гелий уходит из них, оставляя вблизи поверхности большие пустые «карманы» из пустот. Авторы работы [4] объясняют такое движение эффектом реструктуризации, которая обусловлена движением фронта рекристаллизации через аморфный материал. Двигаемые фронтами рекристаллизации с обеих сторон аморфного слоя, вакансионные кластеры собираются в его середине, коалесцируют и образуют пустоты. Именно при комбинации высокоэнергетической и высокодозовой имплантации гелия может образоваться многослойная структура из пустот в кремнии, наблюдаемая нами.

При отжиге ~ 800 °С кремния, облученного ионами гелия кэВ-ной энергии, аморфная область в конце пробега ионов рекристаллизуется, образуя поликристаллическую область с дефектами упаковки и дислокациями [3].

Высокоэнергетическое ионное облучение путем варьирования тока пучка (интенсивности облучения) приводит к структурированию дефектов, т.е. образованию обогащенных или обедненных дефектами областей.

Механизмы аморфизации и рекристаллизации при ионном облучении кремния пока обсуждаются. Из-за отсутствия надежных данных о природе, параметрах измененных слоев невозможно точное определение порогового флюенса облучения, периода и размеров образующихся подобных сверхструктур.

Для объяснения наблюдаемого нами распространения упорядоченных структур в запробежную для ионов гелия части кремния в случае токов 0.25 -0.45 мкА и флюенсов $\Phi \geq 10^{16}$ см⁻² в данное время можно использовать понятие мобильных солитонов [8], зарождающихся в плоскостях каскадов смещений атомов и распространяющихся вдоль плотно упакованных направлений в кристалле. Они термостабильны и вводятся фокусирующими столкновениями атомов. Дефектами, которые составляют данные структуры, скорее всего, являются междоузельные атомы.

Закключение

Облучение монокристаллического кремния ионами гелия с энергией 27.2 МэВ при флюенсах $\Phi \geq 10^{16}$ см⁻² приводит к образованию линейных структур. Количество структур зависит от интенсивности облучения (тока пучка). При токах ~ 0.25 - 0.45 мкА линейные структуры наблюдались как в пробежной для ионов части Si, так и в запробежной. С ростом тока пучка до ~ 1 мкА линейные структуры, состоящие из пустот, наблюдались только в области пробега ионов.

Предполагается, что распространение влияния высокоэнергетического и высокодозового ($\Phi \geq 10^{16}$ см⁻²) облучения за область пробега ионов связано с солитонами, зарождающихся в плоскостях каскадов смещений атомов. В настоящее время пока нет других объяснений механизмов упорядочения пор, т.е. образования сверхрешетки из них. Особенно это касается «усыхания» или сжатия пор за ее пределами. Предполагается, что для тех пор, которые находятся вдоль пути распространения солитонов, должны создаваться условия упорядочения вплоть до создания из них «решетки»; для всех иных - сжатие и «выметание».

Образование «решетки» из пор и приводит к распуханию материала. Для понимания этих процессов и управления ими необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

1. Селищев П.А. Самоорганизация в радиационной физике. К.: Аспект – Поліграф. 2004. 239 с.
2. Суяков В.И. // Ядерная физика и энергетика. 2009. № 10. С. 395.
3. Vishniakov M., Donnelly S.E., Rousselet S., David M.A., Barbot, J.F. Carter G. // Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 238.
4. Oliviero E., Peripolli S., Amaral B. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 0435505.
5. Beufor M. F., Donnelly S. E. // Nucl. Inst. And Meth. In Phys. Research. 2006. B242. P.565.
6. Nord J., Nordlund K., Keinonen J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 165329.
7. Мясников А.М., Ободников В.И. // Физ. техн. полупроводников. 1997. Т. 31. С. 338.
8. Dubinko V.I., Gudla A.C., Donnelly S. E. // Nucl. Inst. And Meth. In Phys. Research. 2011. B269. P.1634.

FORMATION OF PERIODIC STRUCTURE IN SILICON IRRADIATED WITH HIGH ENERGY HELIUM IONS

Valentina Varnina, Larysa Marchenko, Myroslava Pinkovska, Margaryta Starchyk, Halyna Shmatko
Institute for Nuclear Research National Academy of Science of Ukraine,
Prospect Nauky, 47, Kyiv, 03680, Ukraine, myrglory@yahoo.com; lpo@kinr.kiev.ua

It has been shown the possibility of periodic structure formation under high energy and high dose ion irradiation. While studying optical and structural properties of silicon irradiated with 27,2 MeV helium ions ($\Phi \geq 10^{16}$ см⁻²) we observed the formation of linear structures in the region of ion path as well as behind them. Number of structures depends on the intensity of irradiation (beam current). At currents $\sim 0.25 \div 0.45$ μ кА linear structures are observed in ion path of the Si, and behind it. With increasing the beam current to ~ 1 μ кА linear structures consisting of voids were observed only in the path of the ions.

In order to explain the propagation of order structures behind ion's path the soliton concept is proposed. The formation of the "lattice" from the pores is associated with the movement of the recrystallization front from amorphous layers, formed as a result of high-energy and high-dose ion irradiation of silicon. Further research is needed in order to understand these processes and to control them.

The authors are grateful to professor Vladimir I. Sugakov for a fruitful discussion.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТО- И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ГРАФЕНОМ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.М. Шульга²⁾, Д.П. Кирюхин²⁾, Г.Н. Савенков¹⁾

¹⁾Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия, vvasilets@yandex.ru

²⁾Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия, yshulga@gmail.com

Синтез 2D и 3D полимерных композитов с графеном проводили с использованием вакуумного ультрафиолета и гамма-излучения. Тонкие плёнки оксида графена (ОГ) осаждали из водно-спиртовых суспензий на подложку Тефлон ФЭП предварительно обработали в присутствии воздуха вакуумным УФ-излучением резонансной криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм для формирования полярных групп. Восстановление покрытия проводили в вакууме путём обработки его ВУФ-излучением с той же длиной волны. Композиты ПТФЭ с графеновым 3D материалом, образующимся при эксфолиации оксида графена (ОГМВ), получали путём низкотемпературной пост-полимеризации смеси оксида графена с тетрафторэтиленом. Для этого в ампулу с ОГМВ намораживали тетрафторэтилен при -196°C . После обработки гамма-излучением смесь нагревали до комнатной температуры, в ходе чего происходила полимеризация ТФЭ на активных центрах поверхности ОГМВ. С помощью методов РФС, ЯМР, ДСК и ИК спектроскопии проведено исследование структуры и состава полученных 2D и 3D нанокompозитов. Установлено, что в 2D композите в результате восстановления пленки оксида графена вакуумным ультрафиолетом на поверхности Тефлона ФЭП происходит уменьшение содержания кислорода и молекул воды, при этом возрастает концентрация двойных связей. Показано, что температура плавления ПТФЭ в 3D композите ОГМВ+ПТФЭ составляет 332.5°C , что на 8.8°C выше температуры плавления чистого ПТФЭ, полученного при тех же условиях. В ПТФЭ, образующемся в присутствии ОГМВ, отсутствуют концевые группы CF_3 , т.е. формируется химическая связь с графеновым материалом, а нанокompозит, в целом, характеризуется достаточно высокой проводимостью.

Введение

Получение полимерных композитов с графеном, обладающим уникальными физико-химическими свойствами, представляет большой интерес для создания новых полимерных наноструктур, обладающих высокой механической прочностью, повышенной термостабильностью, электропроводностью, биосовместимостью и уникальными мембранными свойствами. Для создания таких материалов в 2D и 3D структурных композициях, в которых графеновый материал химически связан с полимерной матрицей, могут быть использованы различные виды излучений в видимом и УФ диапазонах, а также гамма-источники Co^{60} .

Экспериментальная часть

Оксид графена (ОГ) готовили модифицированным методом Хаммерса [1]. Типичная процедура подготовки суспензий для нанесения плёнок заключалась в смешивании ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующем ультразвуковом облучении в течение 30 мин при мощности 150 Вт. Тонкие плёнки ОГ готовили путём их осаждения на подложку из водно-спиртовых суспензий. В качестве подложки использовали прозрачные круглые образцы из Тефлона ФЭП (сополимер тетрафторэтилена с гексафтор-пропиленом 85%:15%) (Teflon FEP, DuPont, Films, USA) диаметром 25 мм и толщиной 120 мкм. Непосредственно перед нанесением подложку обрабатывали в течение 30 мин при давлении воздуха 333 Па вакуумным УФ-излучением резонансной криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм и интенсивностью $8 \cdot 10^{14}$ квант/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) для формирования на поверхности гидрофобного фторполимера кислородсодержащих полярных групп – $\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ и CF_2COOH и, как следствие, повышения адгезии

нанолистов ОГ к полимерной подложке. Указанные кислородсодержащие группы образуются в процессе совместного действия ВУФ-излучения, падающего на поверхность полимера и приводящего к образованию фторалкильных радикалов, и атомарного кислорода, образующегося при частичном поглощении ВУФ-излучения в воздушной среде. Масса нанолистов ОГ, наносимых на 1 см^2 подложки составила 0.04 мг при толщине покрытия 200 нм. Облучение плёнок из нанолистов ОГ, нанесённых на подложку Тефлон ФЭП, производили в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) светом криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы. Интенсивность лампы контролировали “солнечно-слепым” фотодиодом ФД-34 (ГОИ, Санкт Петербург). Графеновый 3D материал в виде порошка с разветвлённой поверхностью (ОГМВ) получали путём нагрева плёнки ОГ до момента взрыва в микроволновой печи (2450 МГц, 900 Вт). Композиты ПТФЭ с ОГМВ получали путём низкотемпературной пост-полимеризации смеси оксида графена с тетрафторэтиленом. Для этого в ампулу с ОГМВ намораживали тетрафторэтилен при -196°C . После обработки гамма-излучением смесь медленно (0.6 град/мин) нагревали до комнатной температуры, в ходе чего происходила полимеризация ТФЭ на активных центрах поверхности ОГМВ.

Для определения содержания С, Н и О в образцах ОГ и ОГМВ использовали анализатор “Elementar Vario Cube”. Определение удельной поверхности образцов проводили по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Corp.). Спектры ЯМР измеряли на твердотельном спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker на ядрах ^{19}F при комнатной температуре. Для получения спектров высокого разрешения использовался метод вращения образца под магическим углом на частоте 10 кГц и стандартный 90° импульс. ИК-спектры полного внутреннего

отражения измеряли с помощью ИК Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой НПВО в диапазоне $4000\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра PHI-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали $\text{Mg K}\alpha$ излучение мощностью 300 Вт.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены МНПВО ИК-спектры пленки оксида графита, нанесенной на подложку Тефлон ФЭП (кривая 1) и облученной в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) светом криптоновой лампы КсР-2А в течение 215 мин (кривая 2) и 500 мин (кривая 3). Обработка пленки монохроматическим ВУФ-излучением приводит к существенным изменениям в ее химическом составе, прежде всего связанном с процессом фотовосстановления и уменьшением концентрации кислородсодержащих групп. Так, уже после 215 мин облучения существенно уменьшается общая концентрация ОН-содержащих групп, которым отвечает широкая полоса поглощения в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Вместе с этим практически полностью исчезает перегиб при 1620 см^{-1} , приписываемый деформационным колебаниям молекул воды, и существенно уменьшаются интенсивности полос поглощения $1360\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ и $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связи С–ОН и фенил-гидроксильным группам соответственно.

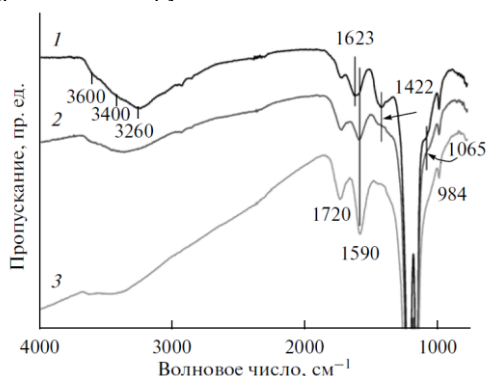


Рис. 1. ИК-спектры пленки наночастиц оксида графена на ФЭП-подложке до облучения (1), после 215 мин облучения (2) и после 500 мин облучения (3).

Дальнейшее облучение вакуумным ультрафиолетом приводит к полному исчезновению линий, отвечающих присутствию гидроксила, связанного с фенильной группой ($1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$), и входящего в состав группы С–ОН ($1220\text{--}1230\text{ см}^{-1}$). Однако интенсивность линии поглощения, отвечающей валентным колебаниям С=О (1730 см^{-1}), как после 215 мин, так и после 500 мин облучения светом 123.6 нм практически не меняется. При этом следует отметить заметный рост линии поглощения 1590 см^{-1} , отнесенной к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. То есть в результате отрыва гидроксильных групп, по видимому, происходит восстановление двойных связей.

В обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектрах исходного и восстановленного образцов помимо пиков углерода и кислорода присутствует

пик фтора и слабый пик азота. Присутствие атомов фтора в зоне анализа методом РФС связано, несомненно, с используемой подложкой. Можно предположить, что линия фтора связана с сигналом от торца подложки, непокрытой пленкой ОГ. Появление азота на поверхности связано с его присутствием в остаточных газах камеры, где проходило облучение образца вакуумным ультрафиолетом. Восстановление, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС.

Линия С1s исходного образца состоит из 2-х четко выраженных пиков с максимумами при 285.0 и 287.0 эВ и затаятого плеча со стороны более высоких энергий связи от отмеченных пиков (рис. 2).

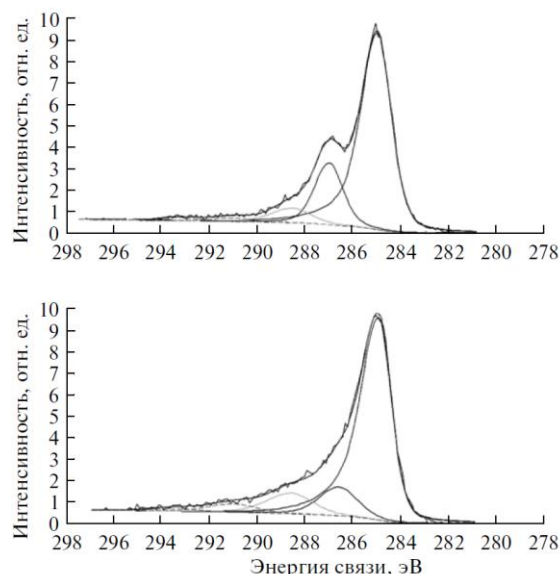


Рис. 2. С1s рентгеновский фотоэлектронный спектр пленки наночастиц ОГ до облучения (вверху) и после облучения (внизу).

Согласно литературным данным, пик с $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287.0 эВ) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными ($>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$) и/или гидроксильными ($>\text{C}-\text{OH}$) группами. Наконец, появление пика 3 приписывают карбоксильным ($-\text{COOH}$) группам. Малоинтенсивные пики 4 и 5 можно отнести к атомам углерода от фторсодержащей подложки. Кроме того, в пленке после облучения, когда увеличивается концентрация двойных связей, должна увеличиваться интенсивность π -плазмона, отстоящего от основного пика на $5\text{--}7$ эВ. Таким образом, из спектров РФС высокого разрешения следует, что восстановление пленки наночастиц ОГ вакуумным ультрафиолетом приводит к тому, что концентрация функциональных групп с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, уменьшается. Показано также, что облучение уменьшает содержание воды и увеличивает концентрацию двойных связей в пленке. В тоже время облучение не уменьшает содержание групп С=О в карбоксильных группах

(COOH) и/или кетонах.

На рис. 3 приведены кривые ДСК для образцов ПТФЭ, полученных при низкотемпературной пострадиационной полимеризации тетрафторэтилена в присутствии и отсутствии ОГМВ. Для исследований был использован образец с долей привитого к ОГМВ фторполимера 185%. Для чистого ПТФЭ значение $T_n = 323.7^\circ\text{C}$, а для композита $T_n = 332.5^\circ\text{C}$. Таким образом, введение графенового материала в полимер увеличивает температуру плавления ПТФЭ практически на 10° . Следует отметить, что полуширина фазового перехода в композите в 2 раза меньше таковой в чистом полимере. Это, по-видимому, означает, что в композите наблюдается более узкое распределение ПТФЭ по молекулярным весам. Значение удельной энтальпии (ΔH_n) для этого перехода составляют 51.5 и 29.4 Дж/г для чистого полимера ПТФЭ и композита ПТФЭ + ОГМВ соответственно. Уменьшение значения ΔH_n можно связать с тем, что доля полимера в композите составляет приблизительно 65%.

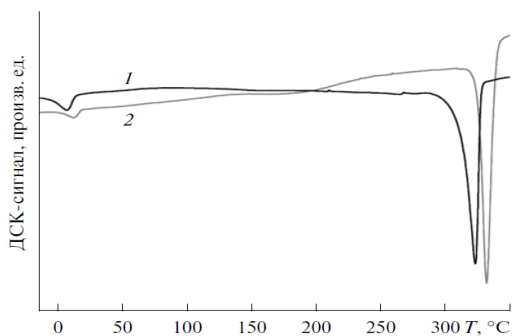


Рис. 3. ДСК-кривые ПТФЭ(1) и его композита с ОГМВ(2).

Пересчет на чистый полимер дает значение $\Delta H_n = 45.4$ Дж/г для композита. Если средний молекулярный вес полимера (M_n) находится в пределах $5 \times 10^5 - 5 \times 10^7$, тогда $M_n = 2.1 \times 10^{10}$. Отсюда легко оценить, что средние молекулярные веса составляют 5.0×10^4 и 9.8×10^4 для чистого полимера и полимера в композите соответственно. Таким образом, при низкотемпературной полимеризации образуются полимеры с числом звеньев $-\text{CF}_2-$ существенно меньшим, чем 10000. При этом в присутствии графенового материала средняя длина полимерной цепи оказывается существенно большей. Степень кристалличности x_k для исследованных образцов можно также оценить из энтальпий плавления по фор-

муле $x_k = \Delta H_n$, где ΔH_n – энтальпия полностью кристаллического ПТФЭ.

Значение для ПТФЭ равно 82 Дж/г. По полученным значениям ΔH_n (51.5 и 45.4 Дж/г) можно оценить x_k , которая равна 0.63 и 0.55 для чистого полимера и композита соответственно. В области низких температур на кривой ДСК наблюдается еще один фазовый переход с T_{n2} , равной 7.8 и 13.1°C , и значениями ΔH_n 3.7 и 1.2 Дж/г для чистого полимера и композита соответственно. Этот низкотемпературный переход приписывают превращению из одной (более совершенной) в другую (менее совершенную) кристаллическую гексагональную структуру. Методами ЯМР, РФС и ИК-спектроскопии исследована структура и состав полученных 3D композитов. Основным результатом является тот факт, что во всех образцах, содержащих ПТФЭ, полученный низкотемпературной пострадиационной полимеризацией C_2F_4 в присутствии ОГМВ, отсутствуют концевые CF_3 группы характерные для промышленно выпускаемого ПТФЭ, полученного методом суспензионной полимеризации. На основании этих данных сделано предположение о том, что привитый ПТФЭ ковалентно связан через кислородные мостики с графеновым 3D материалом.

Заключение

С использованием вакуумного ультрафиолета и гамма-излучения впервые получены двухмерные и трёхмерные композиты ПТФЭ с графеновым материалом. Фторуглеродные композиты отличаются от традиционного ПТФЭ повышенной термостойкостью, достаточно высокой электропроводностью и другими структурными характеристиками, сохраняя при этом в основном химический состав и химическую инертность к основным растворителям. Полученные материалы могут найти применение в различных областях, таких как вакуумная техника, аэрокосмическое материаловедение и медицина.

Данная работа была частично выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-03-00069а, 13-03-00398.

Список литературы

1. Шульга Ю. М., Василец В. Н., Баскаков С. А., Мурадян В. Е., Скрылёва Е. А., Пархоменко Ю. Н. // Химия высоких энергий. 2012. № 2. С. 1.
2. Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 47. С. 437.

VACUUM ULTRAVIOLET AND GAMMA-IRRADIATION FOR SYNTHESIS OF POLYMER COMPOSITES WITH GRAPHENE

Victor N. Vasilets¹⁾, Yuri M. Shulga²⁾, Dmitry P. Kiryukhin²⁾, Gennady N. Savenkov¹⁾

¹⁾V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia, yshulga@gmail.com

Synthesis of 2D and 3D polymer composites was carried out using vacuum ultraviolet or gamma-irradiation. Graphene oxide (GO) was deposited on FEP film previously treated with vacuum ultraviolet (VUV) radiation in the residual air for better adhesion. Then GO film was reduced and bounded to the polymer support by VUV treatment in vacuum. 3D composites containing up to 80 wt.% PTFE and GO were prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C_2F_4 in the presence of the graphene-like material. The structure and chemical composition of composites obtained were analyzed by FTIR, XPS, NMR and DSC techniques.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИФРАКЦИИ ВОЛН СВЧ-ДИАПАЗОНА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗОНЫ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Васильев, Н.В. Жаркий, А.Ю. Иванов
Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,
ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Беларусь, ion_ne@mail.ru

Рассмотрены основные методы исследования формы поверхности образовавшегося на подвергающейся лазерной обработке металлической пластине кратера. Показана перспективность использования дифракции СВЧ-излучения для определения геометрических параметров зоны разрушения в реальном масштабе времени. Обнаружено существенное различие между дифракционными картинками некоторых объектов. Показано, что по отличительным чертам кривой дифракционного отражения можно с определенной точностью решить обратную задачу об определении характера дефектов на поверхности подвергнутого лазерному воздействию образца. Показано, что зарегистрировав дифракционную картину, возникающую при падении СВЧ излучения на поверхность твердого тела и добившись в ходе эксперимента наилучшего совпадения данных эксперимента и расчета с использованием компьютерной модели, можно определить характер рельефа зоны деформаций на поверхности обрабатываемой структуры.

Введение

Лазерные установки и технологические линии в настоящее время достаточно широко используются в машиностроении, автомобилестроении, самолетостроении, часовой, электронной промышленности и ряде других отраслей [1–5]. По экономическим показателям во многих видах работ они успешно конкурируют с традиционными средствами обработки материалов. В последние годы большое внимание уделяется изучению возможности избирательного воздействия лазерного излучения на процессы, протекающие в твердом теле, на структуру материалов, на рост и разрушение кристаллов [6–8]. К преимуществам лазерных технологий относится отсутствие непосредственного контакта между источником энергии и материалом.

Тем не менее, пока доля лазерного оборудования, используемого в народном хозяйстве и, в частности, в промышленности, невелика. Одним из важнейших факторов, сдерживающих широкое внедрение лазеров в промышленность и другие отрасли экономики и социальной сферы, является недостаточный уровень понимания основных физических процессов, определяющих специфику лазерной обработки материалов.

При взаимодействии лазерного излучения с материалами протекает ряд сложных взаимосвязанных явлений, в различной степени проявляющихся в конкретных процессах лазерной обработки: поглощение лазерного излучения на поверхности материала, его нагрев и распространение тепла; термоупругие деформации и термическое разрушение материала; плавление материала и испарение его с поверхности; движение расплава под действием отдачи паров или плазмы оптического пробоя окружающего газа или жидкости и сил поверхностного натяжения, приводящее к его выплеску, переносу или конвективному перемешиванию; оптический пробой паров материала или окружающего газа и формирование плазменного факела, собственное излучение которого может вносить основной вклад в нагрев материала; пластическая деформация материала давлением паров или плазмы оптического пробоя; распространение лазерного излучения через

плазму, сопровождающееся его поглощением, рефракцией и, в конечном счете, изменением пространственно-временной структуры лазерного излучения, достигающего обрабатываемой поверхности; взаимодействие окружающего газа или паров жидкости и плазмы пробоя с расплавом материала, приводящее к насыщению расплава различными элементами и добавками; охлаждение и затвердевание расплава, сопровождающиеся структурно-фазовыми и химическими превращениями.

Не менее важным оказалось изучение указанных процессов и для разработки способов непрерывного неразрушающего контроля соблюдения режима обработки материала, особенно в реальном времени (то есть непосредственно в ходе технологического процесса).

Данная работа посвящена исследованию возможности определения геометрических параметров зоны разрушения в реальном масштабе времени. Изучение данного вопроса необходимо как для выбора наиболее эффективных режимов лазерно-плазменной обработки материалов, так и для создания новых, более современных методов диагностики и контроля процесса лазерной обработки материалов.

Результаты расчетов

Моделирование и проведение расчетов реализовывались в программном пакете CST Microwave Studio – система моделирования СВЧ устройств, в основе которой лежат метод аппроксимации и метод определенных интегралов во временной области [9].

Были получены дифракционные картины от моделей структур с различной периодичностью диэлектрической проницаемости, включая периодические структуры с некоторыми видами нарушениями периодичности и дефектами (рис. 1).

Параметры структуры, приведенной на рис. 1, выглядят следующим образом: прямоугольные диэлектрики размером 1x1x9 мм и количеством 9x9, диэлектрическая проницаемость $\epsilon_1=100$, $\epsilon_2=200$, $\epsilon_3=300$. Диаграммы направленности (рис. 2) получены в СВЧ диапазоне при частоте $f = 10.0$ ГГц.

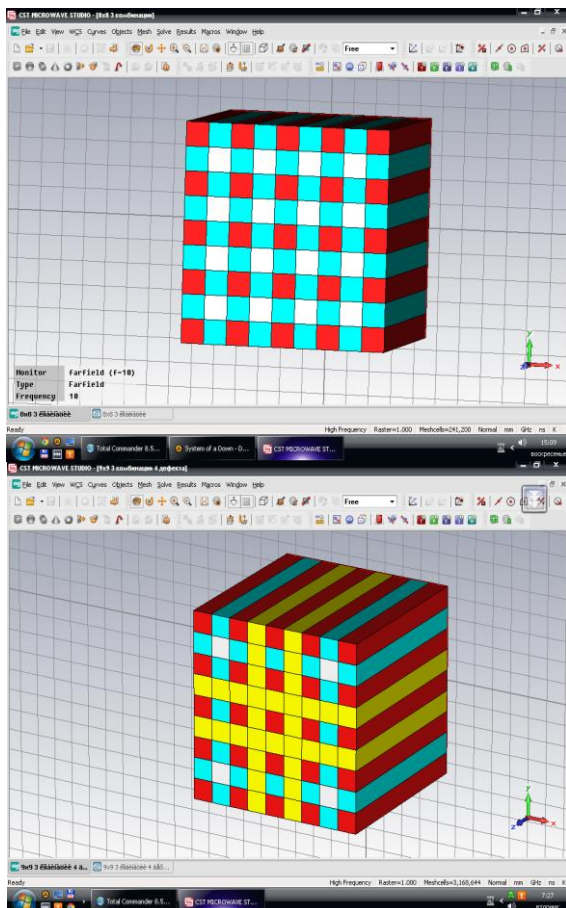


Рис. 1. Компьютерные модели в продукте CST Microwave Studio.

По результатам моделирования (рис. 2) обнаружено существенное различие между дифракционными картинками некоторых объектов. По отличительным чертам кривой дифракционного отражения можно с определенной точностью решить обратную задачу об определении характера дефектов на поверхности структуры.

Для структур были также получены спектры пропускания волн СВЧ диапазона (рис. 3), которые также носят различный характер.

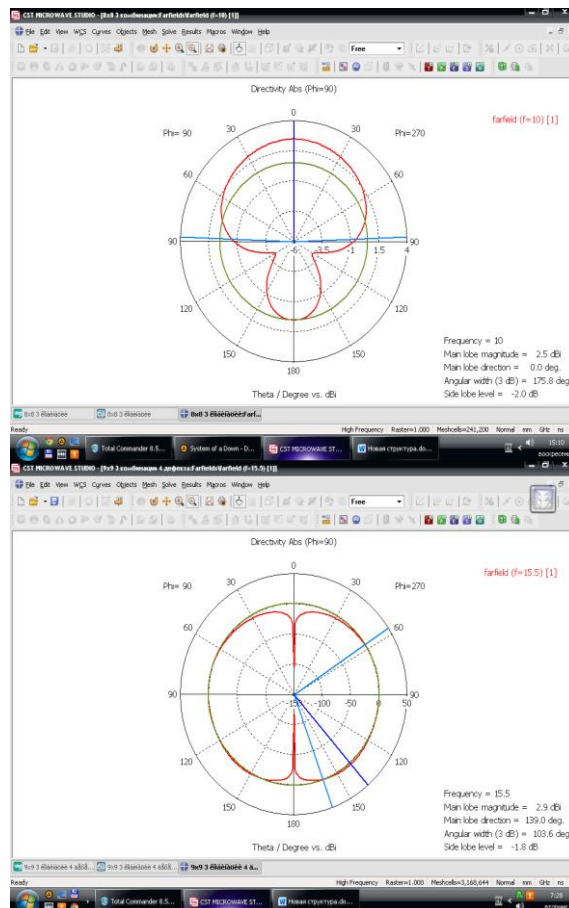
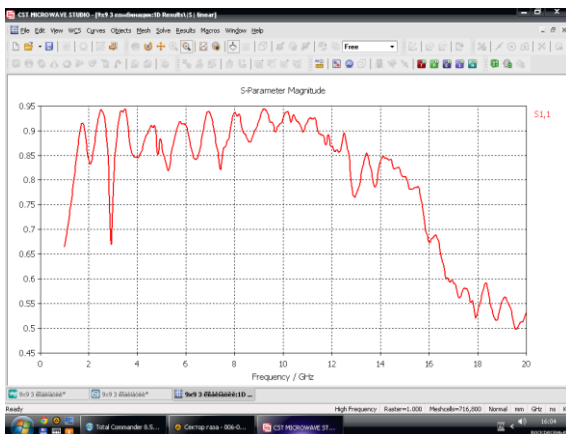


Рис. 2. Диаграмма направленности структур при частоте $f = 10.0$ ГГц.

Заключение

Таким образом, зарегистрировав дифракционную картину, возникающую при воздействии СВЧ излучения на поверхность твердого тела, и добившись в ходе эксперимента наилучшего совпадения данных эксперимента и расчета с использованием компьютерной модели, можно определить характер рельефа зоны деформаций на поверхности обрабатываемой структуры.

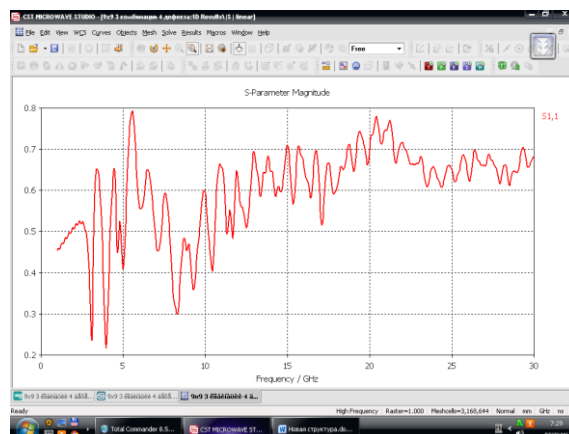


Рис. 3. Спектр пропускания СВЧ волны при диапазоне частот 0 - 20ГГц.

Список литературы

1. Арутюнян Р.В. [и др.] Воздействие лазерного излучения на материалы / М.: Наука, 1989. 368 с.
2. А.В.Зайцев [и др.]. Лазерная резка толстых стальных листов при использовании сверхзвуковой струи кислорода // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 9. С. 891 – 892.
3. Гладуш, Г.Г., Глова А.Ф., Дробязко С.В. Особенности сварки металлов излучением импульсно-периодического Nd:YAG-лазера малой мощности // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. № 11. С. 1080 – 1082.
4. Басиев Т.Т. [и др.] Лазерная прошивка сверхглубоких микронных отверстий в различных материалах при программируемом управлении параметрами лазерной генерации // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 1. С. 99 – 102.
5. Климентов С.М. [и др.] Лазерная микрообработка в газовой среде при высокой частоте повторения аблирующих импульсов // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 6. С. 537 – 540.
6. Кононенко В.В. [и др.] Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 3. С. 252 – 256.
7. Вейко В.П., Клеу К.К. Лазерная аморфизация стеклокерамик: основные закономерности и новые возможности изготовления микрооптических элементов // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 1. С. 92 – 98.
8. Кононенко В.В. [и др.] Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 11. С. 1043 – 1046.
9. CST Studio Suite 2009. Workflow&Solver Overview. [Электронный ресурс]. 2013. Режим доступа: <http://www.cst.com>. Дата доступа: 07.09.2014.

USE OF SHF-DIAPASON WAVES DIFFRACTION FOR THE DESTROYED ZONE EVOLUTION DIAGNOSTICS DURING LASER TREATING OF MATERIALS.

S.V. Vasiliev, N.V. Zharkiy, A.YU. Ivanov
Grodno State University, Ozheshko 22, Grodno, 230023, Belarus, ion_ne@mail.ru

The purpose of research was to develop the new method of determination of geometrical parameters of destroyed zone in real time scale. Investigation of this object is indispensable as for choice of most effective regime of materials laser treating too for development of new contemporary methods of diagnostics and control of the of laser treating of matters running. The main methods of investigation of the form of surface of crater appearing on the metal plate being under laser treating were described. The perspectives of SHF-radiation diffraction use for the determination of geometrical parameters of destroyed zone in real time scale was shown. Considerable difference between diffraction pictures of some objects was discovered. It was shown that using the distinctive parameters of diffractive reflection curve one can solve with the definite precision the reverse problem of character of defects of the surface of structure being under treating determination. It is pointed that having detected a diffraction picture appearing on incidence of SHF-radiation on the surface of solid and having achieved during the experiment the best coincidence of the experimental and calculated using the computer model data one can define the character of the zone of destruction on the surface of structure being under treatment relief. The results of this work can be applied at the industrial enterprises using laser treating of materials.

КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ПЛАЗМЕННЫХ ФАКЕЛОВ МЕТАЛЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В.К. Гончаров¹⁾, К.В. Козадаев²⁾

¹⁾НИУ Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, Минск, 220108, Беларусь

²⁾Факультет радиофизики и компьютерных технологий БГУ,
ул. Курчатова, 5, Минск, 220108, Беларусь, kozadaeff@mail.ru

На основании адаптации модели Анисимова-Лукьянчука для случая лазерной эрозии металлов наносекундными импульсами при атмосферном давлении предложено описание кинетики конденсации лазерно-плазменных факелов металлов. Полученные расчетные траектории волн «насыщения» паров факела, «впрыскивания зародышей» и «закалки» жидко-капельной фазы находятся в хорошем соответствии с данными лазерного зондирования реальных факелов свинца.

Введение

Закономерности лазерной эрозии металлов привлекают внимание исследователей с момента изобретения мощных лазеров в 60-х годах прошлого века. Принципиальные трудности в описании поведения лазерного эрозийного факела связаны с неоднородностью и нестационарностью подобного образования, что обусловлено сложным характером взаимодействия мощного импульсного лазерного излучения с металлической решеткой. Дополнительно усложняют физическую картину процессы взаимодействия факела с порождающим его излучением и возможное влияние окружающих газов.

Уменьшение длительности лазерных импульсов до единиц–десятков наносекунд при достаточно высокой их плотности мощности (10^8 – 10^{10} Вт/см²) приводит к интересному физическому эффекту, когда длительность переднего фронта лазерного импульса приближается к характерному времени электрон-ионной релаксации энергии в металлической решетке. Таким образом, поглощенная электронами проводимости энергия лазерного излучения просто не успевает распространяться вглубь мишени за счет электронной теплопроводности – основного механизма передачи энергии возбуждения в «тепловой» модели. Этот эффект ведет к тому, что в зоне лазерного воздействия в приповерхностной области мишени образуется переходный макрослой, обладающий значительной избыточной энергией (по сути это – плотная металлическая плазма) [1]. Детонация макрослоя приводит к выбросу материала мишени. Для описания этих процессов может быть использована «гидродинамическая» модель (или взрывная абляция).

Основной практической сложностью при использовании «гидродинамического» приближения является определение динамики коэффициента поглощения падающего лазерного излучения плотной металлической плазмой, за счет чего образующийся факел может получать дополнительную энергию. Последовательная теория, моделирующая эти явления, в настоящее время не разработана [2]. Тем не менее, Анисимовым С.И. и Лукьянчуком Б.С. предложена достаточно цело-

стная модель для описания процессов, протекающих в подобных факелах уже после завершения их формирования (т.е. после окончания их взаимодействия с падающим излучением). Модель [2] основана на применении приближения адиабатического разлета осесимметричного либо сферически симметричного паро-плазменного облака с параболическими или прямоугольными начальными внутренними профилями температуры и плотности в вакуум с учетом процессов динамической конденсации согласно теории Зельдовича-Райзера [3].

В связи с этим значительный практический интерес представляет адаптация модели Анисимова-Лукьянчука для случая лазерной эрозии металлов наносекундными импульсами при атмосферном давлении. Присутствие сторонних газов существенно влияет на процессы эволюции и распада таких факелов, но, тем не менее, в итоге также происходят конденсация пароплазменного облака и формирование наноразмерной пылевой фазы материала мишени [4,5]. Настоящая работа посвящена разработке математической модели для описания процессов расширения и конденсации лазерных абляционных факелов металлов (образовавшихся под действием интенсивных наносекундных импульсов) при атмосферном давлении на основе анализа существующих экспериментальных данных и адаптации модели Анисимова-Лукьянчука.

Основная часть

Согласно теории Зельдовича-Райзера [3] при адиабатическом расширении пара в некоторый момент обязательно должна начаться конденсация. Этот момент можно определить из следующих соображений: на фазовой диаграмме состояний расширение пара происходит вдоль адиабаты Пуассона до момента его насыщения (пересечение адиабаты Пуассона с адиабатой насыщения, задаваемой уравнением Клаузиуса-Клайперона). Далее, продолжая следовать адиабате Пуассона, пар факела становится пересыщенным (переохлажденным), и в нем создаются условия для образования зародышей будущих капель. Скорость формирования центров конден-

саци экспоненциально зависит от степени пересыщения пара, задаваемой параметром переохлаждения $\theta = (T_{eq} - T)/T_{eq}$, где T_{eq} – температура термодинамического равновесия для заданных объема и давления пара (температура вдоль бинадали пара). При резком росте θ происходит массовое формирование центров конденсации («впрыскивание» зародышей), которые за счет «налипания» молекул пара начинают расти в размерах. Ускоренное каплеобразование в паре за счет высвобождения скрытой энергии конденсации останавливает рост параметра переохлаждения и вызывает его спад. При этом процесс образования зародышей, который крайне чувствителен к степени пересыщения, прекращается и в дальнейшем происходит только укрупнение сформировавшихся капель. Вследствие продолжающегося быстрого расширения факела на этом этапе наблюдается постепенное уменьшение количества актов «налипания» молекул пара на зародыши, а впоследствии и полное их прекращение. При этом степень конденсации пара x (отношение числа атомов пара в жидкой фазе к их общему количеству) стабилизируется, что соответствует т.н. «закалке» капель. Таким образом, в отличие от «равновесного» статического сценария конденсации, когда на всех этапах пар находится в состоянии термодинамического равновесия, максимально достижимая степень конденсации в случае быстрого адиабатического расширения факела может быть существенно меньше 1 (на практике 0,1-0,3) [3].

Описанный процесс динамической конденсации абляционных факелов может быть наглядно представлен как прохождение в расширяющемся облаке от периферии к центру трех концентрических сферических волн: волны насыщения (соответствующей на фазовой диаграмме пара моменту пересечения адиабаты Пуассона с адиабатой насыщения), волны «впрыскивания» зародышей (момент наибольшего переохлаждения) и волны «закалки» (стабилизации степени конденсации факела) [2].

Для рассмотрения процесса конденсации в настоящей работе (равно как и в работе [2]) предполагается, что капельки жидкости, образовавшиеся в процессе расширения факела, движутся совместно с паром (что справедливо для невысоких степеней конденсации пара). Такое допущение позволяет рассматривать процесс конденсации независимо для каждой частицы с определенной лагранжевой координатой.

Распространение переднего фронта полусферического факела, образующегося в результате лазерного воздействия можно описать в приближении Тейлора-Седова [3], которое с высокой степенью точности моделирует расширение реальных факелов металлов:

$$\Psi(t) = \left(\frac{R(t)}{R_0} \right)^2 = \left(1 + \frac{\xi_0}{R_0} \left(\frac{E}{\rho_g} \right)^{1/5} t^{2/5} \right)^2, \quad (1)$$

где $\Psi(t)$ – безразмерная функция, характеризующая масштаб распространения переднего фронта сферического облака, $R(t)$ – радиус сферического облака, R_0 – начальный радиус факела, E – на-

чальная внутренняя энергия факела, ρ_g – плотность буферного газа (для воздуха $\rho_g = 0,029$ кг/м³), $\xi_0 = 1,014$.

Согласно [2] температура пара, соответствующая началу процесса конденсации (пересечение адиабаты Пуассона с адиабатой насыщения) может быть оценена как $T_c = q\Phi(a)$, где q – удельная теплота испарения Q металла, выраженная в градусах Кельвина ($q = Q/R_g$, R_g – универсальная газовая постоянная), а $\Phi(a)$ – меньший корень трансцендентного уравнения [2]:

$$\Phi(a) \exp(\Phi(a)^{-1}) = \frac{B}{V_0} \left(\frac{q^2}{T_s T_0} \right)^{3/2}, \quad B = \frac{R_g T_s}{\mu \rho_s}, \quad (2)$$

где V_0 – начальный удельный объем факела, T_s – нормировочная температура ($T_s = 300$ К), μ – молярная масса металла, ρ_s – предэкспоненциальный фактор (для конкретного металла может быть определен на основании аппроксимации данных [6]).

При достижении температурой факела значения T_c запускается процесс активного каплеобразования, впоследствии сопровождающийся интенсивным выделением скрытой теплоты конденсации. Это приводит к отклонению температуры в факеле от адиабаты Пуассона и приближение ее к адиабате насыщения. Для определения динамики температуры факела в этом переходном периоде можно воспользоваться соотношением локального баланса энергии в двухфазной системе «пар-жидкость» в адиабатическом приближении [3]:

$$\begin{aligned} (1 + \beta x(t)) \frac{dT(t)}{dt} + (1 - x(t)) \frac{T(t)}{\Psi(t)} \frac{d\Psi(t)}{dt} &= (3) \\ &= \left(\frac{2}{3} q - \beta T(t) \right) \frac{dx(t)}{dt}, \end{aligned}$$

где $\beta = (2c_2/3R_g) - 1$.

Отклонение температуры в факеле от адиабаты Пуассона происходит в момент массового «впрыскивания зародышей» t_e , соответствующий максимальному переохлаждению пара. Этот момент может быть определен из решения трансцендентного уравнения [2]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{eq}(t)} \frac{dT_{eq}(t)}{dt} &= - \frac{1}{\Psi(t)} \frac{d\Psi(t)}{dt} + \left[\frac{2q}{3T_p(t)} - 1 \right] \times \\ &\times \left(\frac{\alpha T_{eq}(t)}{T_{eq}(t) - T_p(t)} \right)^3 k_v \exp\left(- \frac{T_v}{T_p(t)(1 - T_p(t)/T_{eq}(t))^2} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где α , k_v и T_v – расчетные параметры, σ – сила поверхностного натяжения жидкого металла, ρ_l – плотность жидкой фазы металла, k_B – постоянная Больцмана, m – атомная масса металла.

Для оценки пространственно-временных характеристик волны «закалки» (соответствующей окончанию процесса формирования капель) в [2] предлагается использовать соотношение:

$$\frac{r_q(t)}{R(t)} = \sqrt{1 - \left(t_k \Psi(t) \frac{d\Psi(t)}{dt} \right)^{1/2}}, \quad t_k = \frac{m V_0}{2\sigma_g} \sqrt{\frac{3m}{5k_B T_0}}, \quad (5)$$

где $r_q(t)$ – радиус волны «закалки», σ_g – поперечное сечение процесса столкновений.

На рисунке продемонстрированы траектории волн «насыщения», «впрыскивания» и «закалки» в металлическом абляционном факеле, постро-

енные на основе анализа решений (1-5) в диапазоне времени 0-3 мкс для лазерного эрозионного факела свинца.

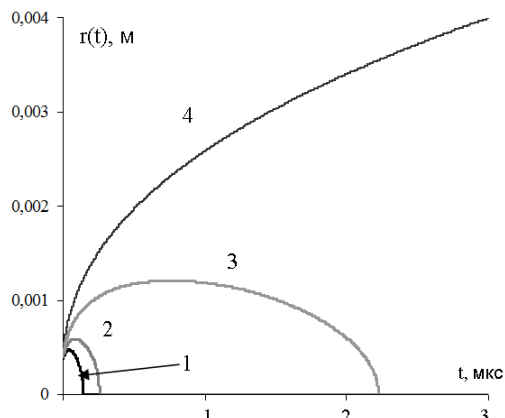


Рис. Траектории волн: 1 - «насыщения», 2 - «впрыскивания», 3 - «закалки»; 4 – радиус переднего фронта факела.

Модельный пространственно-временной масштаб волны «впрыскивания» находится в полном соответствии с экспериментальными данными зондирования таких факелов [4,5], где этот физический эффект выражался в возникновении и быстром нарастании рассеянной компоненты при взаимодействии зондирующего излучения с факелом, т.е. в этот момент в зоне зондирования действительно происходит появление большого количества рассеивающих центров. То же можно сказать и о параметрах модельной волны «закалки» (когда в факеле прекращается рост сформированных капель) – на соответствующих графиках [5] их характеризуют моменты стабилизации поведения интенсивностей рассеянной и поглощенной компонент зондирующего излучения в факеле, которые наступают через $t_q \sim 2-2,5$ мкс после лазерного воздействия.

В настоящей работе продемонстрирована возможность адаптации модели Анисимова-Лукиянчука для описания процессов каплеобразования в эрозионных лазерных факелах металлов при атмосферном давлении. Полученные результаты могут быть использованы для развития нового технологического направления: управляемого лазерноиндуцированного напыления поверхностных металлических наноструктур при атмосферном давлении [7].

Заключение

В настоящей работе продемонстрирована возможность адаптации модели Анисимова-Лукиянчука для описания процессов каплеобразования в эрозионных лазерных факелах металлов при атмосферном давлении. Полученные результаты могут быть использованы для развития нового технологического направления: управляемого лазерноиндуцированного напыления поверхностных металлических наноструктур при атмосферном давлении [7].

Список литературы

1. Анисимов С.И. Действие лазерного излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
2. Анисимов С. И. , Лукьянчук Б. С. // УФН. 2002. № 3. С. 301.
3. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
4. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Щегрикович Д.В. // ИФЖ. 2011. № 4. С. 723.
5. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Макаров В.В., Щегрикович Д.В. // ИФЖ. 2013. № 4. С. 747.
6. Gray D.E. American Institute of Physics Handbook. New York.: McGrawHill, 1972. 541 p.
7. Козадаев К.В. // ИФЖ. 2014. № 3. С. 682.

THE KINETICS OF CONDENSATION PROCESSES IN METAL PLASMA JETS UNDER ACTION OF NANOSECOND LASER PULSES AT ATMOSPHERIC PRESSURE

V.K. Goncharov¹⁾, K.V. Kozadayev²⁾

¹⁾A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems,
Kurchatov str. 7, Minsk, 220108, Belarus

²⁾Faculty of radio physics and computer technologies of BSU,
Kurchatov str. 5, Minsk, 220108, Belarus, kozadaeff@mail.ru

Adaptation of the Anisimov-Lukyanchuk model for the case of laser erosion of metals by nanosecond pulses at atmospheric pressure is proposed for the description of the kinetics of condensation of the metals laser-plasma jets. The calculated trajectory of the waves "saturation" vapor torch, "injection of embryos" and "hardening" of liquid drops are in good agreement with the data of laser probing of real lead jets.

КОМБИНИРОВАННЫЙ НАГРЕВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ НАНО- И МИЛЛИСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Г.Д. Ивлев¹⁾, Е.И. Гацкевич²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, ivlev-1947@mail.ru

²⁾Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, Минск, 220013, Беларусь, gatskevich_elena@yahoo.com

Проведена пирометрическая диагностика комбинированного воздействия милли- и наносекундного излучения рубиновых лазеров на монокристаллические пластины Si(100). Пирометрические измерения проводились на эффективной длине волны теплового излучения 0.53 мкм. Установлены зависимости пиковой температуры поверхности образца от плотности энергии в наносекундном импульсе и её величины при комбинированном нагреве кремния. Путем детектирования зондирующего излучения, отраженного от области лазерного воздействия, определен порог плавления (Si), инициируемого наносекундным нагревом, в зависимости от плотности энергии в миллисекундном импульсе.

Введение

Имеется большое число работ, в которых исследуется воздействие излучения одиночных лазерных импульсов на полупроводниковые материалы [1]. В отличие от большинства известных работ, в настоящей работе изучены эффекты комбинированного воздействия импульсов излучения рубиновых лазеров милли- и наносекундной длительности на пластины монокристаллического кремния Si(100). Исследования проводились методами пирометрической диагностики и детектирования отраженного от зоны нагрева излучения. Измерены температуры поверхности образцов и определены пороги плавления в условиях воздействия одного или двух лазерных пучков с заданной временной синхронизацией.

Эксперимент

В экспериментах использовались миллисекундный импульс (МИ) излучения рубинового лазера, работающего в режиме упорядоченной свободной генерации (длительность 0.7 мс по основанию импульса), и наносекундный импульс (НИ) излучения рубинового лазера с пассивной модуляцией добротности резонатора (длительность импульса 80 нс по уровню 0.5). Оба импульса характеризовались высокой однородностью распределения энергии излучения по сечению пучка. Реализована необходимая синхронизация одиночных вспышек лазеров с регулируемой задержкой генерации НИ относительно начала МИ в комбинированном воздействии сведенных лазерных пучков на исследуемые объекты при диаметре облучаемой зоны до 4 мм и высокой воспроизводимости задаваемых энергетических параметров облучения.

Пирометрические измерения температуры поверхности образцов в условиях воздействия одного или двух (НИ и МИ) лазерных пучков проведены на эффективной длине волны 0.53 мкм. Кроме контроля временных и энергетических параметров воздействующих импульсов, детектирования теплового излучения (ТИ) образцов в спектральной области 0.48 – 0.55 мкм, детектировалось также отраженное от зоны им-

пульсного нагрева излучение МИ, что позволяло контролировать образование расплава в Si.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены осциллограммы миллисекундного импульса излучения (а), и сигналов пирометрического датчика, детектировавшего ТИ зоны воздействия МИ на кремний при плотности энергии $W_{ms} = 40 \text{ Дж/см}^2$ в двух вариантах: б - действие только МИ, в - комбинированное облучение с плотностью энергии в моноимпульсе $W_{ns} = 3 \text{ Дж/см}^2$.

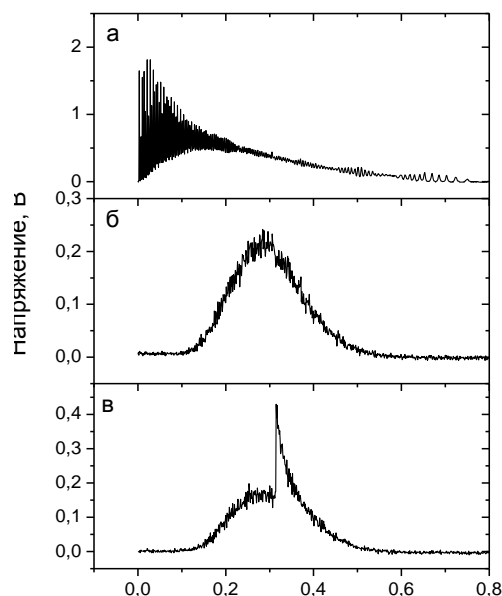


Рис. 1. Осциллограммы лазерного МИ (а), воздействующего на образец кремния, и теплового излучения Si: «б» - без дополнительного воздействия НИ, «в» - с дополнительным воздействием НИ.

Импульс второго лазера испускался через 0.3 мс от начала МИ, когда достигается максимальная температура поверхности образца (около 1550 К) вследствие нагрева миллисекундным излучением. При комбинированном воздействии

чётко наблюдается всплеск ТИ, связанный с дополнительным, моноимпульсным, нагревом облучаемой поверхности Si.

В результате исследования тепловых эффектов комбинированного воздействия лазерных импульсов с указанной временной синхронизацией с варьируемыми значениями W_{ms} и W_{ns} выяснено влияние величины W_{ms} как параметра на пиковую температуру T_p поверхности образцов (рис. 2) и установлены зависимости порога W_m лазерно-индуцированного воздействием НИ плавления приповерхностного слоя исследуемых кристаллов (рис. 3). Из сравнения зависимостей $T_p(W_{ns})$, полученных без дополнительного нагрева кремния излучением МИ и при действии такового ($W_{ms}=40$ Дж/см²), следует (рис. 2), что разница в достигаемых температурах возрастает до 230 К с повышением W_{ns} до 3 Дж/см².

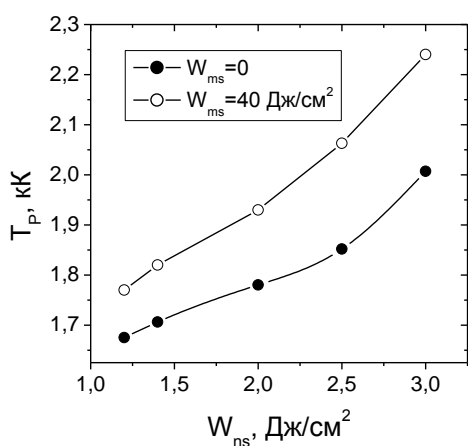


Рис. 2. Зависимости пиковой температуры поверхности Si от W_{ns} .

Величина W_m уменьшается практически линейно (рис. 3) с повышением плотности энергии излучения МИ.

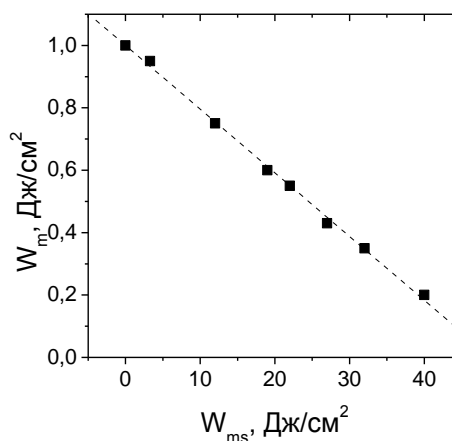


Рис. 3. Зависимости порога плавления W_m поверхности образцов от величины W_{ms} .

Заключение

Методами оптико-пирометрической диагностики лазерно-индуцированных процессов установлены корреляционные зависимости, характеризующие взаимосвязи энергетических и теплофизических параметров комбинированного воздействия лазерных импульсов на монокристаллический кремний.

Исследовано влияние плотности энергии облучения миллисекундного лазера на зависимости пиковой температуры поверхности образцов от плотности энергии облучения наносекундного лазера.

Установлены экспериментальные зависимости порогов плавления, инициируемого наносекундным нагревом облучаемой поверхности, от плотности энергии в импульсе миллисекундной длительности.

Список литературы

1. Bauerle Dieter W. Laser Processing and Chemistry. Springer. 2011. 788 p.

COMBINED HEATING OF SINGLE Si BY NANO- AND MILLISECOND PULSES OF LASER RADIATION

G.D. Ivlev¹⁾, E.I. Gatskevich²⁾

¹⁾Belarusian State University,

Nezavisimosty Ave. 4, Minsk, 220030, Belarus, ivlev-1947@mail.ru

²⁾Belarusian National Technical University,

Nezavisimosty ave. 65, Minsk, 220013, Belarus, gatskevich_elena@yahoo.com

The pyrometry diagnostics of combined impact of milli- and nanosecond ruby laser radiation on single Si(100) plates has been carried out. Pyrometry measurements were conducted at the thermal radiation effective wavelength of 0.53 μm . The dependence of surface peak temperature vs. energy density in nanosecond pulse and energy density at combined heating are obtained. The dependence of melting (initiated by nanosecond heating) threshold on millisecond pulse energy density is determined using the detection of probing radiation reflected from laser action zone.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЗАСВЕТКИ КОРОТКОВОЛНОВЫМ И ДЛИННОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА ВИСМУТА

М.Г. Кистенева¹⁾, В.Г. Дю¹⁾, С.М. Шандаров¹⁾, Е.С. Худякова¹⁾, С.В. Смирнов¹⁾, Ю.Ф. Каргин²⁾

¹⁾Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина, 40, Томск, 634050, Россия, *m-kisteneva@mail.ru, shand@ed.tusur.ru,*
valeriya.dyu@gmail.com, skleppoffa@mail.ru, serafim.smirnov@mail.ru

²⁾Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия, *yu.kargin@rambler.ru*

Исследованы изменения в спектральных зависимостях оптического поглощения, наведенные в легированном алюминем кристалле титаната висмута в результате последовательной засветки непрерывным лазерным излучением, вначале с длиной волны $\lambda_i = 532$ нм, а затем более длинноволновым, с $\lambda_n = 633, 655, 658, 780, 871$ или 1064 нм. Из экспериментов получено, что после коротковолновой засветки с $\lambda_i = 532$ нм оптическое поглощение кристалла увеличивается и приводит в диапазоне $470 - 1000$ нм к спектру, форма которого не зависит от его исходного состояния. Последующая экспозиция более длинноволновым излучением приводит к просветлению кристалла в данной спектральной области. Максимальное уменьшение оптического поглощения наблюдается при экспозиции кристалла излучением с длиной волны $\lambda_n = 658$ нм.

Введение

Кристаллы класса силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) обладают высокой чувствительностью к оптическому излучению, проявляющейся в фотопроводимости, фоторефрактивном и фотохромном эффектах [1–3]. Благодаря высоким значениям показателя преломления и скорости фоторефрактивного отклика, хорошим электрооптическим, фотохромным и фотопроводящим свойствам, эти кристаллы часто используются в качестве фоточувствительной среды в динамической голографии [1–3].

Край фундаментального поглощения кристаллов BSO, BGO и BTO при 300 К находится на $\lambda_f = 385, 385$ и 403 нм, соответственно [4]. Перед основным краем имеется интенсивная полоса $\lambda = 380 - 500$ нм, называемая в литературе «плечом», где показатель поглощения на длине волны 420 нм составляет соответственно около $20, 40$ и 100 см^{-1} для BSO, BGO и BTO [2, 3]. Считается, что существование такой интенсивной полосы примесного поглощения обусловлено собственными структурными дефектами [2, 3]. Воздействие на кристаллы класса силленитов светом из видимой и ближней УФ области приводит к фотохромному эффекту, который связан с фотовозбуждением электронов в зону проводимости с дефектов, являющихся глубокими донорными центрами, и с последующей рекомбинацией электронов на ловушки с большим сечением фотоионизации, чем у доноров [5]. При этом может происходить обратимое изменение и фоторефрактивных параметров кристалла. Например, в работе [6] было экспериментально продемонстрировано, что предварительная экспозиция нелегированных кристаллов титаната висмута видимым излучением существенно увеличивает эффективность двухволнового взаимодействия на формируемых в них световыми пучками из ближней ИК-области фоторефрактивных голограммах.

В то же время, как отмечается в [2, 3], примеси оказывают значительное влияние на фоторефрактивные параметры кристаллов силленитов. Это может быть связано с тем, что легирование кристаллов может приводить как к появлению новых глубоких уровней, так и к изменению параметров структурных дефектов, характерных для нелегированных образцов [3]. Так, высокое значение оптического поглощения в легированных кальцием кристаллах титаната висмута ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$) в сине-зеленой области спектра считается обусловленным наличием «плеча» в спектре поглощения, которое предполагается связанным со структурными дефектами кристаллической решетки [2, 3]. Значительное поглощение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ ограничивает его применение в качестве фоторефрактивного материала в устройствах, использующих лазерное излучение с длинами волн $532, 514,5$ и 488 нм. Отсутствие «плеча», или его незначительная интенсивность, наблюдается в кристаллах BTO, легированных элементами Al, Ga, Zn, P, Cd, V [3].

В связи с этим представляет интерес исследование изменений в спектрах, обусловленных влиянием внешних воздействий на оптическое поглощение как в нелегированных, так и в легированных кристаллах, что позволяет определить энергетические параметры соответствующих дефектов, являющихся структурными и развить существующие модели фоторефрактивного эффекта в кристаллах силленитов.

В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ и их изменений, наблюдаемых после нескольких этапов засветки непрерывным лазерным излучением: на первом из них с самой короткой длиной волны $\lambda_i = 532$ нм, а на последующих – с большей длиной волны λ_n , в различных экспериментах принимающих одно из значений: $633, 655, 658, 780, 871$ или 1064 нм.

Наблюдаемые зависимости интерпретируются в рамках модели примесного поглощения, учитывающей как фотовозбуждение электронов с глубоких центров в зону проводимости [7], так и внутрицентровые переходы [8].

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Исследованный образец $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ был выращен TSSG-методом [3], имел полированные грани и толщину $d = 6.6$ мм вдоль кристаллографического направления [100]. Его спектры пропускания регистрировались для исходного состояния кристалла и после каждой экспозиции с помощью спектрофотометра СФ-56 в диапазоне 470–1000 нм. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в отсутствие внешнего освещения. Размеры засвечиваемой области образца на каждой из используемых длин волн непрерывного лазерного излучения превышал таковой для светового пучка, используемого для измерения пропускания в спектрофотометре. Промежутки между экспериментами, проводимыми для различных значений λ_n , составляли несколько дней, в течение которых кристалл содержался в светонепроницаемом боксе.

Экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, полученные в результате последовательной засветки непрерывным лазерным излучением, вначале с длиной волны $\lambda_i = 532$ нм, а затем с длинами волн $\lambda_n = 633$, 655, 871 и 1064 нм, представлены на рис. 1.

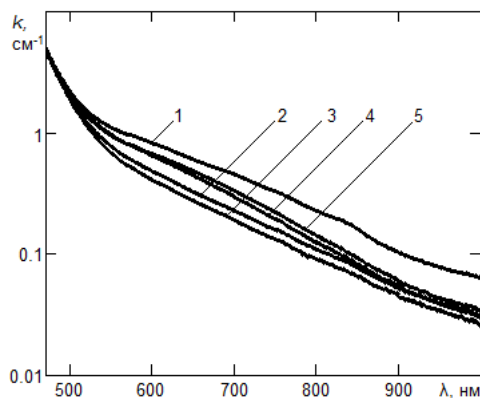


Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости показателя оптического поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм (1), и подвергнутого последующей насыщающей засветке на длинах волн 633 (2), 655 (3), 871 (4) и 1064 нм (5).

Получено, что хотя в исходном состоянии спектр оптического поглощения $k(\lambda)$ исследуемого образца $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ изменялся от эксперимента к эксперименту, экспозиция светом с длиной волны $\lambda_i = 532$ нм и интенсивностью $I_i = 15.4$ мВт/см² на входной грани кристалла в течение 1930 с, используемая на первом этапе, каждый раз приводила его к неизменной форме (зависимость 1 на рис. 1), с максимальными наблюдаемыми значе-

ниями $k(\lambda)$. Облучение кристалла на последующих этапах осуществлялось до насыщения в спектрах оптического поглощения $k(\lambda)$, излучением с $\lambda_n = 633$ нм ($I_n = 6$ мВт/см², 11 этапов с суммарной продолжительностью $t_n = 3060$ с; зависимость 2 на рис.1); 655 нм ($I_n = 10$ мВт/см², 11 этапов, $t_n = 3060$ с; зависимость 3); 658 нм ($I_n = 20$ мВт/см², 6 этапов, $t_n = 1620$ с); 780 нм ($I_n = 4$ мВт/см², 22 этапов, $t_n = 6420$ с); 871 нм ($I_n = 6$ мВт/см², 14 этапов, $t_n = 3960$ с; зависимость 4) и 1064 нм ($I_n = 64$ мВт/см², 7 этапов, $t_n = 1860$ с; зависимость 5). Как видно из рис. 1, экспозиция кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ более длинноволновым излучением после облучения светом с $\lambda_i = 532$ нм приводит к его просветлению во всем исследованном диапазоне, от 470 до 1000 нм.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости, характеризующие максимальные изменения оптического поглощения $\Delta k(\lambda)$ при просветлении кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, предварительно экспонированного лазерным светом ($\lambda_i = 532$ нм), достигаемого его последующей засветкой более длинноволновым излучением с $\lambda_n = 658$ (кривая 1), 655 (кривая 2), 633 (кривая 3), 780 (кривая 4), 871 (кривая 5) и 1064 нм (кривая 6).

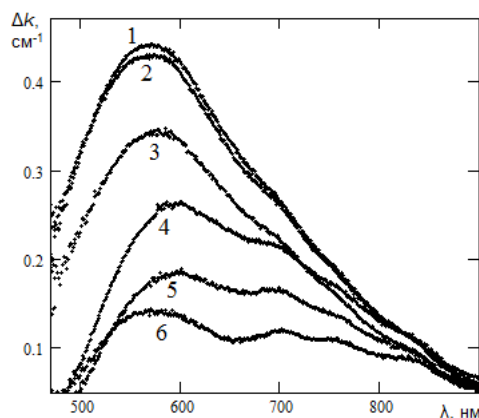


Рис. 2. Экспериментальные спектральные зависимости оптического просветления кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, предварительно экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм, наблюдаемые после насыщающей засветки на длинах волн 658 (1), 655 (2), 633 (3), 780 (4) 871 (5) и 1064 нм (6).

Следует отметить, что наибольшее уменьшение оптического поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ наблюдалось при засветке его излучением с длиной волны $\lambda_n = 658$ нм.

Анализ и обсуждение результатов

Анализ представленных на рис. 1 и 2 зависимостей и их сравнение с результатами работы [9, 10] показывает, что они могут быть описаны в рамках модели, учитывающей вклад в примесное поглощение как фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации [7], так и внутрицентровых переходов [8]. Однако, в отличие от данных [9, 10], вклад в поглощение внутрицентровых переходов, который должен иметь резонансный характер и спектральные характеристики оптиче-

ского поглощения, не зависящие от условий экспозиции образца, можно описать только тремя кривыми Гаусса с максимумами при $\lambda_{m1} = 827$ нм (при энергии кванта $\hbar\omega_{m1} = 1,5$ эВ), $\lambda_{m2} = 761$ нм ($\hbar\omega_{m2} = 1,63$ эВ) и $\lambda_{m3} = 704$ нм ($\hbar\omega_{m3} = 1,76$ эВ). В работах [9, 10] для описания резонансного характера зависимостей $\Delta k(\lambda)$ при просветлении кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ излучением с длинами волн $\lambda_n = 660$ и 1064 нм принимались во внимание и два других внутрицентровых перехода, с максимумами при энергиях кванта 2,13 и 2,44 эВ (582 и 508 нм). Из проведенного анализа результатов для шести просветляющих образец излучений следует, что включение в рассмотрение данных переходов связано с недостаточностью использованных авторами [9, 10] экспериментальных данных. Наблюдаемые для $\Delta k(\lambda)$ максимумы при $\lambda \approx 577$ нм для зависимостей 1, 2, 3 и 6 и при $\lambda \approx 600$ нм для зависимостей 4 и 5 (рис. 2) могут быть описаны изменениями вклада процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, связанными с их фотоиндуцированным перераспределением по глубоким донорным центрам.

Заключение

Таким образом, облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ непрерывным лазерным излучением с длиной волны $\lambda_l = 532$ нм приводит к максимальным значениям оптического поглощения в диапазоне 470–1000 нм со спектральной зависимостью $k(\lambda)$, не зависящей от его исходного состояния. Последующая засветка исследованного образца более длинноволновым лазерным излучением с длиной волны $\lambda_n = 633, 655, 658, 780, 871$ и 1064 нм приводит к его просветлению с насыщением при экспозициях, зависящих от используемой длины волны. Минимальные значения $k(\lambda)$ на-

блюдались после экспозиции кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ светом с длиной волны 658 нм.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ на 2015 год и НИР по проектной части госзадания № 3.878.2014/ИК.

Список литературы

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
2. Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
3. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20-6}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: Изд-во ИОНХ РАН, 2004. 316 с.
4. Егорышева А.В. // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50. № 3. С. 461–466.
5. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н. И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: ТУСУР, 2007. 242 с.
6. Odoulov S.G., Shcherbin K.V., Shumeljuk A.N. // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V.11. № 9. P. 1780–1785.
7. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е., Каргин Ю.Ф., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В. // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 11. С. 1027–1032.
8. Kisteneva M.G., A.S. Akrestina A.S., Shandarov S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu. // J. Holography and Speckle. 2009. № 5. P.280–285.
9. Акрестина А.С., Попугаева В.В., Дю В.Г., Русякина О.А., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Толстик А.Л. // Изв. вузов. Физика. 2012. № 8/3. С. 76–77.
10. Шандаров С.М., Кистенева М.Г., Акрестина А.С., Мандель А.Е., Худякова Е.С., Толстик А.Л., Корниенко Т.А., Каргин Ю.Ф. // Материалы 10-й Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом». Минск, 24-27 сентября 2013 г. Минск: Издательский центр БГУ, 2013. С. 67–69.

EFFECT OF SEQUENTIAL SHOT-WAVE AND LONG-WAVE IRRADIATION ON THE OPTICAL ABSORPTION IN ALUMINIUM DOPED BISMUTH TITANIUM OXIDE CRYSTALS

Stanislav Shandarov¹, Marina Kisteneva¹, Valeria Dyu, Elena Khudyakova¹,
Serafim Smirnov¹, and Yuryi Kargin²

¹State University of Control System and Radioelectronics, 40, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia

²Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences of the RAS, Moscow, 119991, Russia
shand@ed.tusur.ru, m-kisteneva@mail.ru, valeriya.dyu@gmail.com, skleppoffa@mail.ru, serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

The changes of the spectral dependences of optical absorption in aluminum doped bismuth titanium oxide crystal exposed to sequential continuous laser radiation at first with the wavelength of $\lambda_l = 532$ nm, and then with the wavelengths of $\lambda_n = 633, 655, 658, 780, 871$ or 1064 nm are investigated. It is experimentally obtained that the optical absorption of the crystal is increased in the range of 470 – 1000 nm after irradiation with wavelengths of $\lambda_l = 532$ nm. The form of spectral dependence of optical absorption after irradiation with wavelengths of $\lambda_l = 532$ nm is the same and does not depend on initial state of the crystal. Subsequent exposure of the long-wave irradiation leads to bleaching of the crystal in this spectral region. The maximum decrease in optical absorption is observed when the crystal is exposed to radiation with a wavelength of $\lambda_n = 658$ nm.

АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДОГО СПЛАВА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

А.К. Кулешов¹⁾, Н.Н. Черенда¹⁾, Е.А. Крутилина¹⁾, В.М. Асташинский²⁾,
В.М. Анищик¹⁾, М. Опеляк³⁾, Ч. Карват³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, uglov@bsu.by

²⁾Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН РБ

ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь, ast@hmti.ac.by

³⁾Люблинский технический университет, Люблин, Польша

Исследовано накопление азота в поверхностных слоях твердого сплава под воздействием компрессионных плазменных потоков. Параметры воздействия были следующими: плотность энергии 34 и 41 Дж/см², давление азота в камере 3 и 30 Торр. Установлено, что для твердого сплава накопление азота происходит в слое 0.2 мкм, выявленная наибольшая средняя концентрация в этом слое азота составляет 10 ат.%. Для системы покрытие из Zr на твердом сплаве наибольшая средняя концентрация азота в слое 0.2 мкм составляет 25 ат.%.

Введение

Модификация свойств инструмента из твердых сплавов воздействием концентрированных потоков энергии (ионных, электронных, лазерных) основано на плавлении и кристаллизации поверхностного слоя со сверхкритическими скоростями охлаждения (10^4 – 10^7 К/с) [1–3]. Механические свойства таких модифицированных слоев твердых сплавов значительно улучшаются. В отличие от других видов концентрированных потоков энергии воздействие компрессионными плазменными потоками (КПП) обеспечивает более однородное распределение элементов в расплавленном слое, что связано как с конвективным, так и с гидродинамическим перемешиванием этого слоя [3]. Перспективность применения импульсных КПП субмиллисекундной длительности связана не только с возможностью дополнительного легирования твердого сплава металлами, предварительно нанесенными на поверхность, но и диффузионного насыщения плазмообразующим газом расплавленного слоя и формированием при кристаллизации дополнительных упрочняющих нитридных фаз.

Целью данной работы было исследование влияния обработки КПП при нескольких значениях плотности падающей энергии и давления азота, а также количества импульсов на накопления азотом модифицированных сплавленных слоев. Предполагалось, что при выбранных режимах воздействия КПП можно будет реализовать возможность создания сплавленных слоев карбидов сплава, легированных как цирконием, так и азотом.

Методика эксперимента

Объектом исследований являлся твердый сплав Т15К6 (WC-15TiC-6Co, вес.%), в том числе и с покрытием из Zr. Покрытие формировалось методом конденсации вещества из плазменной фазы в условиях ионной бомбардировки (КИБ) с использованием плазменных потоков циркония. Толщина покрытия составляла ~ 2 мкм.

Исследуемые образцы твердого сплава в виде четырехгранных пластинок имели размеры

10x10x4 мм. Их обработку КПП проводили одним или пятью импульсами в газоразрядном магнито-плазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии [4]. МПК работал в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанная вакуумная камера заполнялась азотом до давления в 3 и 10 Торр. Длительность разряда составляла 100 мкс. Варьируемым параметром обработки являлось напряжение на конденсаторной батарее, составляющее 3.5 и 4 кВ. При давлении азота в камере 3 Торр были проведены калориметрические измерения на образцах твердых сплавов при используемых режимах напряжения 3.5 и 4 кВ. Это позволило оценить плотности падающей энергии на образец ~ 34 и 41 Дж/см².

Концентрационные распределения элементов по глубине поверхностных слоев, модифицированных плазменными потоками, проводилось с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре PHI-660 при пошаговом распылении поверхности образца ионами аргона с энергией 3 кэВ, при этом средняя скорость распыления мишени составляла ~ 0.2 мкм/мин. Количественное определение концентрации элементов сплава в поверхностном слое в зависимости от времени распыления осуществлялось на основе метода чистых стандартов [5] с использованием регистрации интенсивности спектральных линий KLL азота, LMM титана и LMV титана как из исследуемых, так и эталонных образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как показали исследования фазового состава модифицированных слоев твердого сплава [1-3], воздействие КПП на твердый сплав в интервале плотностей энергий 34-41 Дж/см² приводит к формированию в сплавленном слое фаз (W, Ti)C и WN, а на систему циркониевое покрытие – твердый сплав - карбидных и нитридных фаз, содержащих цирконий: (Ti, Zr, W)C и ZrN.

Согласно полученным данным ОЭС в результате воздействия КПП с указанными выше параметрами накопление азота происходит преимущественно в тонком поверхностном слое, глубина

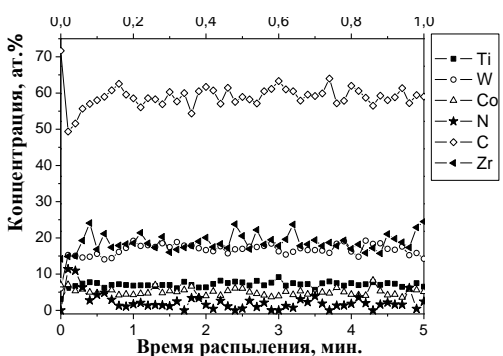
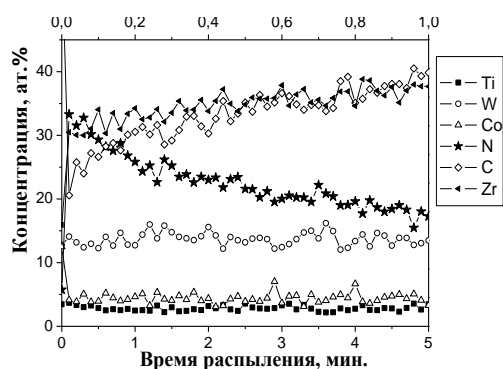
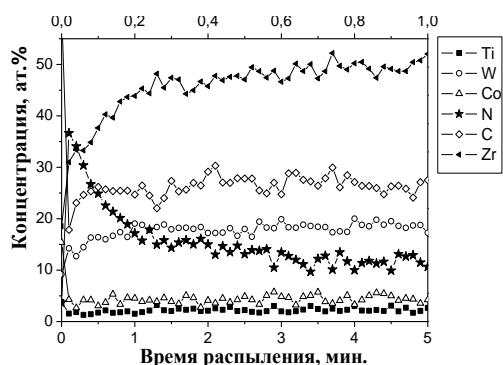
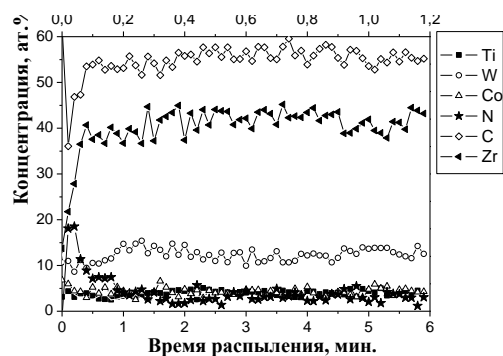


Рис. 1. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в образцах твердого сплава Т15К6 после воздействия 5 импульсами КПП с плотностью энергии 34 Дж/см² (а), а также сплава с покрытием Zr, обработанных при давлении азота 10 Торр со следующими параметрами: (б) – 34 Дж/см², 1 импульс; (в) – 34 Дж/см², 5 импульсов, (г) – 41 Дж/см², 5 импульсов.

которого составляет ~ 0.2 мкм. Средняя концентрация азота в анализируемом слое слабо меняется при варьировании параметров обработки и находится в пределах 10 ат.%. Типичный концентрационный профиль распределения элементов в модифицированном КПП поверхностном слое твердого сплава показан на рис. 1а.

При воздействии КПП с плотностью энергии 34 Дж/см² на систему циркониевое покрытие – твердый сплав поверхностный сплавленный слой насыщается азотом до концентрации ~ 35 ат.% (рис. 1б). На глубине 0.1 мкм концентрация азота уменьшается до 20 ат.%. Увеличение количества импульсов не меняет концентрацию азота у поверхности. Резкого уменьшения концентрация азота (25 ат. %) на глубине 0.1 мкм, не происходит по сравнению с действием 1 импульса (рис. 1б, в). Интегральная оценка суммарной концентрации азота в анализируемом слое (1 мкм) показывает увеличение суммарной концентрации азота в 1.5 раза в случае воздействия 5 импульсами.

Рост плотности энергии при постоянном количестве импульсов воздействия значительно уменьшает (приблизительно в 10 раз) суммарное содержание азота в слое 1 мкм (рис. 1г). По нашему мнению, наблюдаемое увеличение суммарной концентрации азота при плотности энергии воздействия в 34 Дж/см² с ростом количества импульсов КПП связано соответственно с суммарным увеличением времени проникновения азота и его последующей диффузии в слой Zr на твердом сплаве. Из литературных данных [7] следует, что насыщение азотом металлических слоев титана при воздействии КПП в среде азота обеспечивается в большей мере твердофазной диффузией азота в остывающем после кристаллизации титане. Это связано, по оценкам авторов, с очень малым временем существования расплава (менее 10⁻⁴ с) в сравнении со временем остывания твердой фазы до комнатных температур (6*10⁻² с). Коэффициенты диффузии азота в цирконии и титане подобны. Оценка времени остывания поверхностного слоя твердого сплава до температуры 800 °С, проведенная на основе решения уравнения теплопроводности, дает значение 10⁻² с. Исходя из вышесказанного, предполагается, что и для системы цирконий – твердый сплав накопление азота в поверхностных слоях происходит в основном в результате его твердофазной диффузии. Наблюдаемое уменьшение концентрации азота при увеличении плотности энергии до 41 Дж/см² (рис. 1 г), по-видимому, связано с интенсификацией испарения поверхностных слоев, удержанием пара давлением плазменного потока и формированием ударно-сжатого слоя плазмы [7] у поверхности. Этот слой является барьером, препятствующим проникновению азота к поверхности материала.

Заключение

Установлено, что в результате обработки КПП твердого сплава накопление азота происходит преимущественно в тонком поверхностном слое, глубина которого составляет ~ 0.2 мкм. Концентрация азота в анализируемом слое слабо меняется при варьировании параметров обработки и

среднее по глубине значение составляет 10 ат. %.

Особенностью распределения азота в поверхностном слое системы Zr/твердый сплав является увеличение средней концентрации азота в сравнении с твердым сплавом без покрытия, а также с ростом количества импульсов до 25 ат. % при плотности энергии воздействия КПП 34 Дж/см² и давлении азота 10 Торр.

Список литературы

- 1 Кулешов А.К., Крутилина Е.А., Кузьмицкий А.М., Комста Х., Данилович Ю.А // Материалы X Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» 24-27 сентября 2013 г., Минск, с. 309-312.
- 2 Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashinski V.M., Cherenda N.N., Gimro L.G., Kovyaza A.V. // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 245-249.

- 3 Koval N.N., Ivanov Yu.F., Ovcharenko V.E., Kolubaeva Yu.A., Grigoryev S.V., Teresov A.D. // IEEE transactions on Plasma Science. 2009. V. 37. № 10. P. 1998-2001.
- 4 Uglov V.V., Remnev G.E., Kuleshov A.K., Astashinski V.M., Saltymakov M.S. // Surf. and Coat. Technol. 2010, V. 206. P. 781-784.
- 5 Асташинский, В.М. Г.И. Баканович, Л.Я. Минько // Физика плазмы. 1984. Т. 10. № 5. С. 1058-1063.
- 6 Holloway P.H. // Surf. Sci. 1977. V. 66. P. 479-494.
- 7 Углов В. В., Кулешов А. К., Крутилина Е. А., Асташинский В. М., Кузьмицкий А. М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 4. С. 81-88.
- 8 Cherenda N.N., Shymanski V.I., Uglov V.V., Astashynski V.M., Ukhov V.A. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2012. V. 6. P. 319-325.

THE NITROGEN ACCUMULATION IN MELTED SURFACE LAYERS OF HARD ALLOY TREATED BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

A.K. Kuleschov¹, N.N. Cherenda¹, E.A. Krutasilina¹, V.M. Astashinski², V.M. Anischik¹, M. Opielak³, C. Karwat³

¹Belarusian State University

4 Nezavisimosti av., Minsk, 220030, Belarus, uglov@bsu.by

²A.V. Luikov heat and mass transfer Institute of Belarus National Academy of Sciences,

15 P. Brovkiy str., Minsk, 220072, Belarus, ast@hmti.ac.by

³Lublin University of Technology, Lublin, Poland

In this work the nitrogen accumulation in surface layer of hard alloy and Zr/hard alloy system after CPF treatment was investigated. The treated parameters were following: energy density of 34 and 41 J/cm² in nitrogen atmosphere 3 and 10 Torr. It was found that the nitrogen accumulation in hard alloy takes place in about 0,2 μm surface layer and the greatest revealed mean nitrogen concentration in this layer was about 10 at.%. The greatest mean nitrogen concentration in 0.2 μm layer for treated Zr/hard alloy system was about 25 at.% and was obtained for 30 Torr nitrogen pressure in camera.

КАСКАДНО-ВЕРОЯТНОСТНЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОХОЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО. СВЯЗЬ С ЦЕПЯМИ МАРКОВА, УРАВНЕНИЯМИ ТИПА БОЛЬЦМАНА

А.И. Купчишин^{1, 2)}

¹⁾Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
пр. аль-Фараби, 71, Алматы, 050040, Казахстан

²⁾Казахский национальный педагогический университет им. Абая,
Алматы, Казахстан, ankupchishin@mail.ru

Предложен новый (каскадно-вероятностный) метод (КВМ) моделирования прохождения частиц через вещество. Установлена его связь с уравнениями Колмогорова-Чэпмена, Больцмана, цепями Маркова, распределениями Пуассона, Максвелла, Пойа, гипергеометрического отрицательного биномиального распределения и др. В рамках КВМ приведено общее решение уравнения каскадного процесса.

Введение

В связи с интенсивным развитием ядерной энергетики, исследованиями различных физических процессов в околоземном космическом пространстве, в частности, в радиационных поясах Земли, изучение влияния электронного, гамма, нуклонного и ядерного облучений на свойства материалов в последние годы стало одним из самых актуальных направлений в физике твердого тела и вылилось в самостоятельное направление - "Радиационную

физику твердого тела". В результате бомбардировки твердых тел заряженными частицами, например, электронами, протонами и ядрами, по пути их движения генерируются не только легкие вторичные частицы типа электронов (когда энергия теряется в основном на ионизацию атомов), но и тяжелые атомы и ионы среды, являющиеся родоначальниками атом-атомных каскадов. Нейтроны, взаимодействуя с веществом, также образуют первично-выбитые атомы (ПВА). Однако ввиду их

огромной проникающей способности, они, в отличие от заряженных частиц, создают радиационные повреждения и на значительно больших расстояниях. Энергетический спектр ПВА на различных глубинах в материале зависит от энергии, массы налетающих частиц и типа мишени (массы атомов, плотности), интегральных и дифференциальных сечений частица-атом и атом-атомных соударений, а также потерь энергии на ионизацию и возбуждение. Распространяясь в среде, первично-выбитые атомы генерируют вторично-выбитые атомы, затем третичные и т.п. В конечном счете в твердом теле после первой стадии процесса образуются радиационные дефекты типа вакансия-межузельный атом, дивакансия и два выбитых атома и так далее. В результате развития диффузионных процессов дефекты, взаимодействуя между собой, превращаются в вакансионные комплексы, скопления межузельных атомов. Типы дефектов, их распределение по размерам и глубинам облученного образца зависят не только от типа, энергии частиц, вида материала, но и концентрации примесей, дозы, температуры, равномерности и времени облучения и являются ответственными за изменение всех свойств облученного материала [1–3].

Следует заметить, что в большом числе задач радиационной физики и радиационного материаловедения рассматриваются процессы, в которых дефекты распределяются относительно равномерно по объему облучаемого материала, и актуальной является задача определения суммарного числа дефектов, внесенных облучением в материалы. Однако по мере развития радиационных исследований и расширением круга их приложений все актуальней становится противоположная ситуация, когда дефекты распределены существенно неоднородно по глубине материала. Примером такого рода распределений являются ионы внедрения, приводящие к упрочнению приповерхностных слоев металлов. Неоднородное распределение радиационных дефектов по глубине сильно отражается на условиях их отжига, потому что поверхность может служить эффективным стоком для вакансий и межузельных атомов; в то же время возможна диффузия дефектов из области, обогащенной ими, в объем образца.

Следует заметить, что для понимания и описания указанных явлений, с одной стороны, нужно знать, что происходит с частицами (как первичными, так и вторичными, генерированными в различного рода соударениях). При описании указанных процессов возникает проблема выбора теоретического метода исследования. В настоящее время наиболее известными и широко применяемыми теоретическими методами расчета являются метод Монте-Карло, кинетические уравнения Больцмана, уравнение Фокера-Планка и различные специализированные методы и модели. Нисколько не умаляя широко известных численных методов и моделей, по-видимому,

можно считать, что несомненным преимуществом по сравнению с ними обладают аналитические методы, даже если с их помощью удастся лишь приближенно описать какое-то явление. В данной работе приведена общая теория (с приложениями) каскадно-вероятностного метода для решения задач, связанных с прохождением частиц через вещество. Установлена ее связь с цепями Маркова, уравнениями Колмогорова-Чэпмена и уравнениями каскадного процесса типа Больцмана.

Каскадно-вероятностный метод и его приложения

История каскадно-вероятностного (КВ) метода берет свое начало с 1964 года с наших работ, связанных с расчетами интегральной кратности и коэффициентов связи мю-мезонной компоненты космических лучей и вывода аналитического выражения для вероятности пи-мезону, генерированному на глубине h' достичь глубины h после j -го числа взаимодействий. Впоследствии эта вероятность была названа каскадно-вероятностной функцией (КВ-функцией, КВФ) для пи-мезонов и т. д. На данный момент выведено большое количество формул для КВФ, практически для всех элементарных частиц, проведен их глубокий математический анализ с доказательством в каждом случае физического смысла. Опубликовано 8 монографий и более ста статей в различных международных и республиканских изданиях. Несмотря на сложные выражения для потоков частиц и других функций, составлены уникальные алгоритмы (с использованием теоретико-числового метода Корбова – метода оптимальных коэффициентов), соответствующие программы и рассчитаны необходимые функции на ЭВМ. Более чем в двадцати исследуемых процессах расчеты совпадают с известными экспериментальными зависимостями, в том числе и нашими. Выбрать необходимые параметры и функции помогли нам многократные обсуждения с ведущими учеными объединенного института ядерных исследований (г. Дубна Московской области, Россия) [1]. Совместно с Э.Г. Боосом получены простейшие и обобщенные каскадно-вероятностные функции для стабильных и нестабильных частиц и античастиц, которые связаны с простейшими распределениями (Максвелла, Пуассона, гипергеометрического отрицательного биномиального распределения и др.), сделан их математический анализ и проанализированы все свойства в рамках теории вероятностей. Получен ряд рекуррентных соотношений. Вместе с Ф. Айтбаевым нам удалось решить несколько простейших уравнений типа Больцмана. На удивление, во все решения входят каскадно-вероятностные функции, которые были получены нами ранее в рамках теории вероятностей и каскадно-вероятностного метода. Обобщенная КВФ после раскрытия неопределенности функции n -переменных (при равенстве углов вылета частиц и пробегов взаимодействия), превращается сначала в простейшую КВ-функцию, а затем – в

распределение Пуассона. Именно в это время метод был назван каскадно-вероятностным, а вероятностные функции – каскадно-вероятностными функциями. Получено довольно большое количество аналитических и графических зависимостей различных физических процессов, в том числе интегральных кратностей, коэффициентов связи, потоков частиц, интенсивности различных компонент космического излучения на разных глубинах в атмосфере Земли. Значительная часть работ связана с применением метода в радиационной и позитронной физике [4–7]. Все наши формулы мы связали с цепями Маркова и уравнениями Колмогорова-Чэпмена. Создалась целостная картина каскадно-вероятностного метода.

Основные результаты

Основные результаты, полученные нами за пятидесятилетний срок работы следующие. Выведены аналитические выражения: а) КВФ для стабильных частиц (простейшая КВ-функция, найденная при постоянстве пробега взаимодействия и угла вылета частицы в элементарном акте после соударения; обобщенная каскадно-вероятностная функция, выведенная для любых изменений пробега и угла); б) КВФ для нестабильных частиц (пи-мезоны и др., мю-мезоны, нейтроны, позитроны и т.д.); в) КВФ для протонов, альфа-частиц, ионов с учетом потерь энергии; установлены свойства этих вероятностей (до двадцати), предельные переходы, подтверждающие физический смысл каждого изучаемого процесса; г) составлены алгоритмы и произведены расчеты полученных функций на ЭВМ; д) установлена связь КВФ с простейшими уравнениями каскадного процесса (типа Больцмана) и цепями Маркова; е) рассчитаны интегральные кратности и коэффициенты связи мю-мезонной компоненты космических лучей на различных глубинах в атмосфере; ж) рассчитаны интегральные кратности и коэффициенты связи нейтронной компоненты космических лучей на различных глубинах в атмосфере; з) рассчитаны потоки пионной компоненты космических лучей на различных глубинах в атмосфере; и) рассчитан широтный ход интенсивностей мю-мезонной и нейтронной компонентов космических лучей; к) рассчитаны пространственные распределения радиационных дефектов в различных материалах, облученных электронами высоких энергий, рассчитаны пространственные распределения радиационных дефектов по данным метода позитронного глубинного зондирования в различных материалах, облученных протонами, согласующиеся с экспериментом (по данным электросопротивления, внутреннего трения, электронной микроскопии, позитронной аннигиляции и т.д.); На основе анализа всех результатов и после перехода от функции распределения к потоку частиц в сферической системе координат, общее решение для системы стационарных уравнений типа Больцмана для m -й компоненты частиц (с учетом генерации и выбывания частиц из фазового объема) в рамках каскадно-вероятностного метода может быть записано в виде [7]:

$$N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t) = \sum_{ink} \dots \sum_{V_i, \Omega_i, E_i} \dots \int N_{0e}(t=0, x', y', z', \theta', \varphi', E') \frac{1}{\lambda_0 \cos \theta_0} \cdot$$

$$\bullet \chi_0(x', y', z', \theta', \varphi', E', t) \frac{d\sigma}{\sigma_0 d\Omega dE_0} dV_0 J_0 \dots \bullet$$

$$\bullet \frac{1}{\lambda_n \cos \theta_n} \chi_{0in}(x^n, y^n, z^n, \theta^n, \varphi^n, E^n, t^n) \frac{d\sigma}{\sigma_n d\Omega dE_n} dV_n J_n, \quad (1)$$

где $N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t)$ – интенсивность m -х частиц на глубине x, y, z , под зенитным θ и азимутальным φ углом, с энергией E , в момент времени t ; χ_i – вероятность пройти путь Γ_i под углами θ_i, φ_i с энергией E_i без взаимодействия; $\frac{d\sigma}{d\Omega dE_i}$ – дифференциальное сечение взаимодействия; $dV_n(x_n, y_n, z_n)$ – элемент объема; J_n – якобиан перехода; i, n, k – число поколений взаимодействий и каналов реакций.

Пятидесятилетний опыт работы позволил нам разобраться в большом количестве деталей как в общей теории каскадно-вероятностного метода, так и при решении оригинальных задач в области физики космических лучей, позитронной и радиационной физики твердого тела. Приведем некоторые общие особенности расчета функций распределения многих физических процессов и при решении уравнений каскадного процесса (типа Больцмана), которые в значительной мере помогут решить конкретные задачи.

1. Используя общее решение, довольно непросто получить конкретную формулу для расчета. Для этого необходимо, прежде всего, глубоко разобраться в физике процесса, составить физическую и математическую модель, выделить из бесконечного числа сумм только те, которые дают основной вклад в исследуемую функцию. Лучше всего это сделать, используя опыт решения наших, уже решенных, задач.

2. Найти области определения всех параметров полученного выражения для потока частиц. При интегрировании и вычислении интегралов на компьютере провести глубокий математический анализ, найти реальную область интегрирования, составить правильный алгоритм, программу и произвести необходимые вычисления на ЭВМ. При этом в процессе расчетов нужно постоянно вмешиваться в структуру вычислительных работ на компьютере и стараться установить различные закономерности и понять физический смысл происходящих процессов. Иначе расчеты будут сильно завышенными или заниженными из-за ошибочного алгоритма.

3. Нельзя забывать, что в большинстве случаев (для двухмерной или трехмерной моделей элементарного акта и др.) необходимо рассчитывать якобианы перехода. При этом нужно использовать формулы из сферической астрономии или тригонометрии (формулы для связи углов, в частности для выбранных параметров в системе центра масс и в лабораторной системе координат).

4. При выборе нормированных дифференциальных энергетических спектров частиц в элементарном акте на основе сечений взаимодействия нужно, прежде всего, проверить их примени-

мость для данного случая, поскольку, например, для релятивистского и нерелятивистского случаев они могут сильно различаться.

5. В пределах интегрирования или при начальных значениях исходных данных, а также при некоторых значениях параметров исследуемая функция может давать деление на ноль (и др.) с образованием неопределенности типа ноль, деленное на ноль; бесконечность, деленная на бесконечность; бесконечность минус бесконечность и т.д. Раскрыть неопределенность можно либо по правилу Лопиталя, либо нужно получить другую формулу, в которой эта неопределенность отсутствует (как правило, при этом происходит уменьшение количества интегралов на единицу и более). Можно также уменьшить для начала пределы интегрирования и не брать интегралы в этих точках, а затем откорректировать процедуру. Как нам кажется, это может сильно повлиять на конечный результат. Кроме этого, данные нужно постоянно анализировать и корректировать.

6. Нередко основной вклад в результат дают первые члены сумм. Нужно построить график зависимости рассчитываемой функции от параметров суммирования (число взаимодействий и поколений, каналов реакций и т.д.) и установить значения этих параметров, при которых дальнейшими членами суммы можно пренебречь. Список рекомендаций можно было бы продолжить.

Заключение

В заключение следует заметить, что использование каскадно-вероятностного метода является довольно непростой задачей, не всегда и не сразу можно найти правильные решения постав-

ленных задач. Все зависит от конкретного физического процесса и разработанной математической модели. В данной работе приведена общая теория каскадно-вероятностного метода для решения задач, связанных с прохождением частиц через вещество. Установлена его связь с цепями Маркова, уравнениями Колмогорова-Чэпмена и уравнениями каскадного процесса типа Больцмана. Приведены конкретные задачи, решенные в рамках КВМ, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Мурзин В.С., Сарычева Л.И. Космические лучи и их взаимодействие. М.: Атомиздат, 1968. 392 с.
2. Брэструп К.Б., Уикофф Г.О. Руководство по радиационной защите. М.: Госмедиздат, 1962. 332 с.
3. Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M. Tables of ion implantation spatial distributions. New York-London-Paris: Gordon and Breach, 1986. 462 p.
4. Боос Э.Г., Купчишин А.И. Решение физических задач каскадно-вероятностным методом. Алма-Ата: Наука, 1988. Ч.1. 112 с., Ч.2. 144 с.
5. Купчишин А.А., Купчишин А.И., Шмыгалев Т.А. Компьютерное моделирование радиационно-физических задач. Алматы: Қазақ университеті, 2007. 432 с.
6. Купчишин А.И., Лисицын В. М., Купчишин А.А. Взаимодействие высокоэнергетического излучения с веществом. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 153 с.
7. Боос Э.Г., Купчишин А.И., Купчишин А.А., Шмыгалев Е.В., Шмыгалев Т.А. Каскадно-вероятностный метод. Решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. Алматы, КазНПУ им. Абая, НИИ НХТ и М КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «КАМА», 2015. 388 с.

THE CASCADE-PROBABILISTIC METHOD OF PARTICLES-THROUGH-MATERIALS PROPAGATION MODELLING. CONNECTION WITH THE MARKOV'S CHAINS, BOLTZMANN EQUATIONS

A.I. Kupchishin^{1,2)}

¹⁾Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., Almaty, 050040, Kazakhstan

²⁾Kazakh National Pedagogical University Abai, Almaty,, Kazakhstan, ankupchishin@mail.ru

The work was performed within in the context of cascade-probabilistic method, the essence of which is to obtain and further application of cascade-probability functions (CPF) for different particles. CPF make sense probability of that a particle generated at some depth h' reaches a certain depth h after the n -th number of collisions. We consider the interaction of particle with solids and relationship between radiation defect formation processes and Markov processes and Markov chains. It shows how to get the recurrence relations for the simplest CPF from the Chapman-Kolmogorov equations.

ДИФфуЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

А.Я. Лейви, К.А. Талала, А.П. Яловец
Южно-Уральский государственный университет,
пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080, Россия, leyvy@mail.ru

В работе представлена математическая модель диффузионного массопереноса при плазменной обработке и результаты расчетов процесса азотирования.

Введение

Развитие машиностроения, инструментальной промышленности, ракетостроения и других отраслей техники предъявляет особые требования к конструкционным материалам: высокие эксплуатационные характеристики, устойчивость к коррозии и другие. Одним из методов модификации материалов является химико-термическая обработка [1]. По сравнению с закалкой она имеет ряд преимуществ: возможность обработки деталей со сложной поверхностью, изменение характеристик приповерхностного слоя металлических сплавов с сохранением объемных свойств.

Химико-термическая обработка состоит в проникновении примеси (легирующего элемента) посредством диффузии вглубь материала. Коэффициент диффузии зависит от кристаллической структуры матрицы, наличия примесей, дефектов структуры и др.

Процесс диффузии внедренных атомов в материал-матрицу сопровождается изменением фазового состояния материала и, соответственно, изменением скорости диффузии. Формируется последовательность однофазных областей в соответствии с изотермическим срезом фазовой диаграммы состояния.

Наиболее перспективным по спектру получаемых свойств, по длительности обработки и экономичности являются ионно-плазменные методы [2-10]. Они сочетают в себе чистку поверхности от окислов и примесей, поддержание необходимой концентрации активных атомов и их внедрение в приповерхностную область. Обработка проводится при температуре 400-600 °С, длительность составляет от нескольких десятков минут до 1-2 часов.

Исследование процессов химико-термической обработки, определение влияния параметров обработки на характеристики материалов и выбор оптимальных параметров проводится экспериментальным [2-10] и численным [11-14] способами. Результат обработки зависит от множества факторов: параметров плазмы, длительности обработки, типа обрабатываемого металла или сплава.

Численное исследование позволяет учесть все эти факторы и является более экономичным. В численных расчетах, как правило, проводится решение уравнения диффузии без выделения однофазных областей, и полученный профиль не имеет разрывов концентрации и является непрерывным [2-5].

В данной работе предложена математическая модель диффузии в объеме твердотельного

материала с учетом неоднородного фазового состава в одномерной декартовой геометрии при меняющихся во времени граничных условиях для широкого спектра внедряемых атомов и материалов матриц. В модели учитывается фазовое состояние материала-матрицы и фазовые переходы. На основе данной модели возможно моделирование процессов азотирования, цементации, силицирования и т.д.

Математическая модель

Будем рассматривать обработку металлов стационарной плазмой. В этом случае временем установления температуры в слое, где происходит диффузия примеси, можно пренебречь. Процесс можно считать изотермическим. Последовательность формирования однофазных областей определяется изотермическим срезом двухкомпонентной фазовой диаграммы. На рис. 1 приведено качественное распределение концентрации по глубине материала.

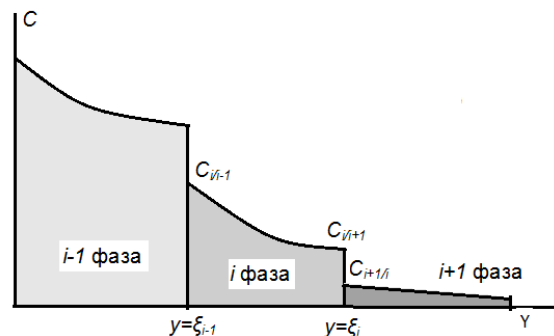


Рис. 1. Геометрия задачи.

Система уравнений, описывающая диффузию с учетом фазовых переходов, включает в себя:

- уравнение диффузии внутри однофазной области:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad i = 1, 2, 3; \quad \xi_{i-1} < y \leq \xi_i, \quad (1)$$

- уравнение диффузии с кусочно-постоянными коэффициентами диффузии, зависящими от температуры по закону Аррениуса:

$$D_i = D_{0i} \exp\left(\frac{-W_i}{RT}\right), \quad (2)$$

где D_{0i} - предэкспоненциальный множитель для i -той фазы, W_i - энергия миграции примеси в i -той фазе;

– уравнение кинетики границы ξ_i [15], которое по сути является уравнением непрерывности для атомов примеси:

$$\frac{d\xi_i}{dt} \left(\frac{c_{ii-1} + c_{ii+1}}{2} - c_{i+1/i} \right) + \frac{d\xi_{i-1}}{dt} \left(\frac{c_{ii-1} - c_{ii+1}}{2} \right) = (J)_{y=\xi_i+0} - (J)_{y=\xi_i-0}. \quad (3)$$

Граничные условия первого или второго рода на границе $y = 0$, т.е. задана концентрация c_0 или поток J_0 .

Результаты и их обсуждение

Проведено сравнение с экспериментом [6], в котором проводилось азотирование стали в течение 1 ч при температуре 480-500 °С в чистом азоте и в смеси азота с инертными газами.

Были использованы формулы для расчёта коэффициентов диффузии азота в железе [4]:

$$D^{\epsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{-93517}{RT}\right);$$

$$D^{\gamma} = 1.675 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-64000}{RT}\right);$$

$$D^{\epsilon} = 6.6 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-77900}{RT}\right).$$

Расчет был проведен для граничного значения концентрации 6.8 вес. % (рис. 2). В этом случае формируется фазы: α , γ , ϵ .

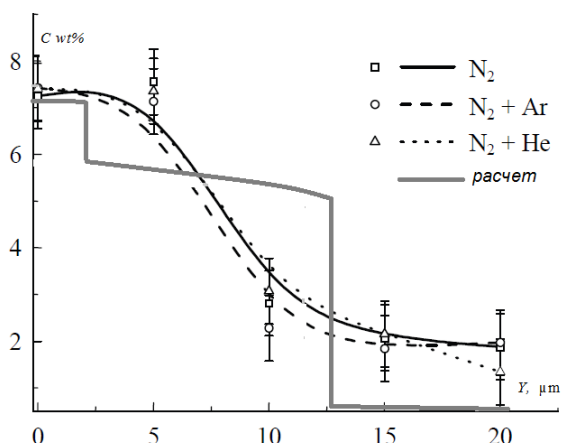


Рис. 2. Распределение концентрации азота по толщине материала.

Расчитанный профиль концентрации содержит скачки концентраций на границах однофазных областей, что в эксперименте не наблюдается. Это можно объяснить следующими факторами. В расчете рассмотрена диффузия азота в чистом железе, а в эксперименте [6] использовалась сталь 4140, которая помимо железа содержит другие элементы, в том числе углерод и хром, которые меняют вид фазовой диаграммы и влияют на коэффициент диффузии азота в железе. Также примеси, такие как хром, образуют ус-

тойчивые соединения с азотом. Все это приводит к размытию скачков концентрации на фазовых границах. В целом, толщина азотированного слоя, полученная в расчете, согласуется с экспериментальными данными.

Заключение

Разработана математическая модель, описывающая процесс химико-термической обработки. Расчеты позволяют прогнозировать толщину модифицированного слоя. Для более точного расчета необходима информация о фазовом состоянии примеси в материалах сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно-исследовательская работа ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), проводимая в рамках государственного задания №1030 (№2014105-ГЗ)).

Список литературы

1. Гуляев А.П. *Металловедение*. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
2. Moller W., Parascandola S., Telbizova T., Gunzel R., Richter E. // *Surface and Coatings Technology*. 2001. V. 136. P. 73-79.
3. Гаеврилов Н.В., Мамаев А.С. // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. № 15. С. 57-64.
4. Андреев А.А., Шулаев В.М., Саблев Л.П. // *ФИП PSE*. 2006. Т. 4. № 3-4. С. 191-197.
5. Kovalevskaya Zh.G., Ivanov Yu.F., Goncharenko I.M., Koshkin K.A., Klimenov V.A. // *10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. Tomsk, 19-24 September 2010. P. 526-529.
6. Akhmadeev Yu.H., Lopatin I.V., Koval N.N., Schanin P.M., Kolobov Yu.R., Vershinin D.S., Smolyakova M.Yu. // *10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. Tomsk. 19-24 September 2010. P. 228-231.
7. Pinedo C.E., Monteiro W.A. // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 179. Issues 2-3. P. 119-123.
8. Gligorijevic R., Jevtic J., Borak Dj. // *Proceedings of the 7th International Conference of Coating in manufacturing engineering*. Chalkidiki, Greece. 1-3 october 2008. P. 295-299.
9. Allenstein A.N., Lepienski C.M., Buschinell A., Brunatto S.F. // *Materials Research*. 2010. V. 13. Issue 4. P. 557-562.
10. Shetty K., Kumar S., Raghobhama Rao P. // *Surface & Coatings Technology*. 2009. V. 203. P. 1530-1531.
11. Cavaliere P., Zavarise G., Perillo M. // *Computational Materials Science*. 2009. V. 46. Issue 1. P. 26-35.
12. Galdikas A., Moskaliuviene T. // *Computational Materials Science*. 2010. V. 50. Issue 2. P. 796-799.
13. Liu J., Sun F., Yu H.G., Shan A. // *Current Applied Physics*. 2007. V. 7. Issue 6. P. 683-689.
14. Zhecheva A., Malinov S., Sha W. // *Surface and Coatings Technology*. 2005. V. 200. Issue 7. P. 2332-2342.
15. Keddani M. Surface modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding // *Application of kinetic model*.

DIFFUSION AT PLASMA METAL TREATMENT

A.Ya. Leyvi, K.A Talala, A.P. Yalovets.
South-Ural State University, Physical Department,

One of the metal property modification methods is thermochemical treatment. It is metal diffusion saturation with an alloying element. There are the phase transformations according to the binary equilibrium diagram during the alloying element diffusion process.

The most effective technique is the ion-plasma method.

The numerical calculation lets take into account many factors and predict optimal treatment parameters.

The developed mathematical model describes the diffusion at the plasma treatment with phase transformation according to the binary equilibrium diagram.

The calculations show the model gives true modified depth, but the equilibrium diagram for alloying element and complex metal is necessary to simulate more detailed concentration profile.

РАВНОМЕРНО-ПРИГОДНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Зунг Ван Лы (Вьетнам), И.Д. Феранчук

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, dvanlu@gmail.com, fer@open.by

В работе исследуется модель взаимодействия частицы со скалярным квантовым полем, которая описывает взаимодействие электронов с акустическими фононами кристалла. В этом случае стандартная теория возмущений приводит к расходящимся выражениям при расчете энергии основного состояния системы. В работе показано, что при корректном выборе вектора состояния системы как энергия основного состояния, так и физическая масса частицы остаются конечными во всем диапазоне изменения константы связи.

Введение

Задачи о взаимодействии частицы с квантовым полем возникают при описании электрон-фононного взаимодействия в твердом теле [1], при рассмотрении движения частиц в поле лазерной волны [2], в нерелятивистской модели квантовой электродинамики [3] и в других проблемах. При использовании стандартной схемы теории возмущений (ТВ) в таких задачах важную роль играет предположение об «адиабатическом выключении взаимодействия» [4], которое позволяет выбирать асимптотические состояния, соответствующие свободной частице и полю, в качестве нулевого приближения ТВ. При этом в большинстве моделей, используемых в квантовой теории, диаграммы стандартной ТВ приводят к бесконечным величинам из-за расходимости интегралов. В то же время существует уникальная физическая модель – «проблема полярона», в которой сходятся интегралы, соответствующие всем диаграммам ТВ, и не возникает необходимости вводить импульсы обрезания и выполнять перенормировку массы с использованием бесконечных величин [5]. Поэтому принципиальный интерес представляет исследование вопроса о том, являются ли расходимости, возникающие в других моделях, реальными особенностями этих систем или следствием некорректного применения ТВ. Анализ этого вопроса и является целью настоящей работы.

Основная часть

Рассмотрим гамильтониан системы, состоящей из нерелятивистской частицы, взаимодействующей с квантовым скалярным полем:

$$\bar{H} = -\frac{\Delta}{2} + \sum_k \omega_k a_k^+ a_k + \sum_k \frac{g}{\sqrt{2\Omega\omega_k}} (e^{i\vec{k}\vec{r}} a_k + e^{-i\vec{k}\vec{r}} a_k^+), \omega_k = k = |\mathbf{k}|.$$

Здесь выбрана система единиц, в которой масса

свободной частицы $m=1$, $\hbar=c=1$; g – безразмерная константа связи частицы с полем, Ω – нормировочный объем; a_k^+, a_k^- – операторы рождения (уничтожения) квантов поля с импульсом и энергией ω_k . В качестве физической системы, которой соответствует этот модельный гамильтониан, может рассматриваться электрон в поле акустических фононов в рамках непрерывной модели кристалла [1].

Дальнейшие вычисления рассмотрим для основного состояния системы, соответствующего вакуумному состоянию поля

$$|\Psi_{\vec{P},0}^{(0)}\rangle = e^{i\vec{P}\vec{r}} |0\rangle; \quad E^{(0)}(\vec{P},0) = \frac{P^2}{2}; \quad \vec{P} = \vec{p}.$$

Очевидно, что поправка первого порядка к энергии системы равна нулю, а поправка второго порядка связана с однофононными промежуточными состояниями и во втором порядке определяется следующим интегралом:

$$\Sigma(\vec{P}) = E^{(2)}(\vec{P},0) = -\sum_k \frac{g^2}{2\Omega\omega_k} \frac{1}{k^2/2 - \vec{P}\vec{k} + \omega_k}.$$

Для любого значения полного импульса этот интеграл логарифмически расходится при больших k (ультрафиолетовая расходимость). В то же время рассматриваемая модель является перенормируемой. Перенормированное значение массового оператора возникает при вычитании бесконечной энергии системы с нулевым импульсом $\Sigma_R(\vec{P}) = \Sigma(\vec{P}) - \Sigma(0)$ и является конечным.

Это позволяет выполнить перенормировку массы электрона и вычислить его "физическую" массу m^* , рассматривая разложение энергии по импульсу:

$$E^{(0)}(\vec{P},0) + \Sigma_R(\vec{P}) \approx \frac{P^2}{2m^*}.$$

Во втором порядке теории возмущений находим:

$$m^* \approx 1 + \frac{g^2}{12\pi^2}; \quad g \ll 1.$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели использование ТВ приводит к бесконечной энергии основного состояния системы, если в качестве нулевого приближения рассматривать состояния, соответствующие асимптотически свободной частице и квантовому полю.

Но этот результат не связан с реальными физическими характеристиками системы, а обусловлен неадекватным выбором начального приближения. Выберем вектор состояния, представляющий собой произведение квадратично интегрируемой волновой функции частицы и когерентного состояния поля, аналогичный тому, который используется в теории полярона [5]:

$$|\Psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle = \phi(\vec{r} - \vec{R}) \exp\left(\sum_k (u_k^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}} a_k^+ - \frac{1}{2} u_k^2)\right) |0\rangle.$$

Классические фурье-компоненты поля и нормированная волновая функция найдутся при минимизации функционала, вычисленного с полным гамильтонианом системы. Здесь \vec{R} - пока произвольная точка, относительно которой локализовано рассматриваемое состояние в пространстве. Вычисляя функционал и соответствующие производные, находим:

$$u_k = -\frac{g}{\sqrt{2\Omega\omega_k^3}} \int d\vec{r} |\phi(\vec{r})|^2 e^{-i\vec{k}\vec{r}};$$

При этом энергия основного состояния системы определяется выражением:

$$E_L^{(0)}(0) = \int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta\right) \phi(\vec{r}) - \sum_k \omega_k u_k^2.$$

При таком выборе пробной функции все выражения уже не содержат ультрафиолетовой расходимости при любых значениях константы связи. В то же время это состояние является вырожденным, поскольку энергия системы не зависит от координаты \vec{R} , где локализована волновая функция частицы. Выбор правильной линейной комбинации таких вырожденных состояний позволяет построить вектор состояния, являющийся собственным и для оператора полного импульса:

$$|\Psi_{\vec{P}}^{(L)}(\vec{r})\rangle = \frac{1}{N_{\vec{P}} \sqrt{\Omega}} \int d\vec{R} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \exp\left(i\vec{P}\vec{R} + \sum_k \left(u_k^+ a_k^+ e^{-i\vec{k}\vec{R}} - \frac{1}{2} u_k^2\right)\right) |0\rangle;$$

Нормировочная константа определяется выражением:

$$|N_{\vec{P}}|^2 = \int d\vec{R} \int d\vec{r} \phi_p^*(\vec{r}) \phi_p(\vec{r} + \vec{R}) \exp\left(i\vec{P}\vec{R} + \sum_k |u_k|^2 (e^{-i\vec{k}\vec{R}} - 1)\right)$$

Все величины в приведенных формулах содержат только сходящиеся интегралы, а энергия "одетой" частицы, как функция полного импульса и константы связи, в нулевом приближении определяется средним значением полного Гамильтониана по этому вектору состояния:

$$E_L^{(0)}(\vec{P}, g) = \int d\vec{r} \langle \Psi_{\vec{P}}^{(L)}(\vec{r}) | \hat{H} | \Psi_{\vec{P}}^{(L)}(\vec{r}) \rangle. \quad (1)$$

Сначала вычислим характеристики связанного состояния частицы и поля без учета трансляционной симметрии. Для этого используем масштабные преобразования

$$\vec{r} = \frac{\vec{\rho}}{g^2}; \quad \vec{k} = g^2 \vec{q}; \quad \phi(\vec{r}) = g^3 \chi(\vec{\rho}),$$

которые позволяют определить с точностью до множителя аналитическую зависимость энергии основного состояния от константы связи

$$E_L^{(0)} = \int d\vec{\rho} \frac{g^4}{2} (\nabla_{\rho} \chi(\vec{\rho}))^2 - \frac{g^4}{4\pi} \int d\vec{\rho} \int d\vec{\rho}' \frac{|\chi(\vec{\rho})|^2 |\chi(\vec{\rho}')|^2}{|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|}.$$

Как и в случае «полярона», этот функционал можно минимизировать с помощью простой пробной функции, зависящей только от одного вариационного параметра λ :

$$\chi_0(\vec{\rho}) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{8\pi}} e^{-\lambda\rho/2},$$

что позволит выполнить основную часть расчетов аналитически.

Минимизация энергии приводит к следующему результату:

$$\lambda = \frac{5}{32\pi}; \quad E_L^{(0)}(0) = -g^4 \frac{25}{2^{13} \pi^2}. \quad (2)$$

Рассмотрим теперь энергию (1) основного состояния системы с учетом трансляционной симметрии

$$E_L^{(0)}(\vec{P}, g) = \frac{P^2}{2} - (\vec{P}\vec{Q}) + \frac{Q^2}{2} + E_f(\vec{P}) + E_{int}(\vec{P});$$

Прежде всего, заметим, что если выбрать волновую функцию локализованного состояния в виде:

$$\phi_{\vec{P}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{P}\vec{r}} \phi_0(\vec{r}),$$

то вектор $\vec{Q} = 0$, а энергия поля E_f и энергия взаимодействия E_{int} не зависят от полного импульса. Это означает, что в рассматриваемом приближении «поступательное» и «внутреннее» движения «физической» частицы разделяются и полная энергия системы принимает следующий вид:

$$E_L^{(0)}(\vec{P}, g) = \frac{P^2}{2} + E_f + E_{int} = \frac{P^2}{2} + E_L^{(0)}(0, g);$$

Теперь суммарную энергию можно минимизировать по λ , что приводит к следующему выражению для энергии, которая уже не зависит от λ :

$$E_L^{(0)}(0, g) = -\frac{g^2 (E_{f1} + E_i)^2}{4E_{f2}} \quad (3)$$

Рассмотрим предельные случаи, соответствующие слабой и сильной связи.

1) При $g \ll 1$ (слабая связь):

суммарная энергия:

$$E_L^{(0)}(0, g) = -\frac{g^2 (E_{f1} + E_i)^2}{4E_{f2}} = -0.0779 g^2. \quad (4)$$

2) При $g \gg 1$ (сильная связь):

суммарная энергия:

$$E_L^{(0)}(0, g) = -\frac{g^2 (E_{f1} + E_i)^2}{4E_{f2}} = -0.0183105 g^2. \quad (5)$$

Заключение

Результаты вычислений по формулам (2) - (5) представлены на рис.1 и 2. Они показывают, что энергия «физической» частицы в поле остается конечной во всем диапазоне изменения констан-

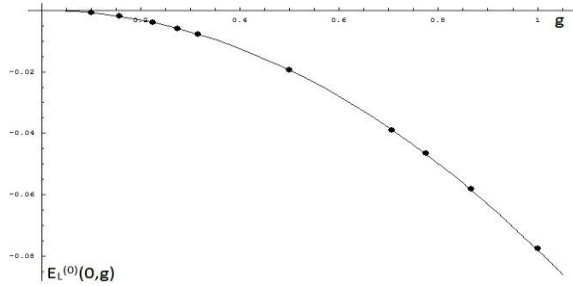


Рис. 1. Зависимость энергии основного состояния от g в случае слабой связи: сплошная линия соответствует аналитической формуле (4); точки – результатам численного расчета интегралов в (3).

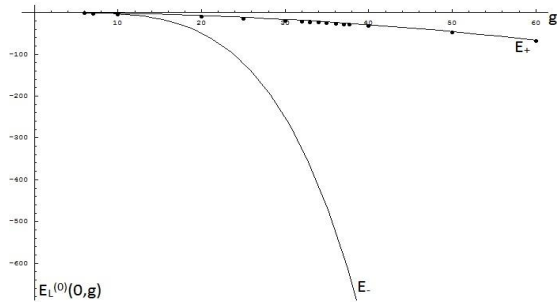


Рис. 2. Энергия связи системы в области сильной связи: E - расчет по формуле (2) без учета трансляционной симметрии; E_+ - расчет по формулам (5) (сплошная линия) и (3) (точки).

ты связи. Следующий этап исследования поставленной проблемы требует вычисления поправок, обусловленных взаимодействием «физической» частицы с квантовым полем. Как было показано ранее в наших работах (см. например, [6]), при построении ТВ, равномерно-пригодной во всем диапазоне константы связи, для расчета последовательных приближений для каждого состояния квантовой системы необходимо использовать различные ортонормированный базис, что приводит к достаточно громоздким вычислениям. Они будут рассмотрены в отдельной работе.

Список литературы

1. Давыдов А.С. Теория твердого тела. Наука, Москва, 1976. 640 с.
2. Di Piazza A., Muller C. Hatsagortsyan K.Z, Keitel C. H. // Extremely high-intensity laser interactions with fundamental quantum systems. // Rev. Mod. Phys. 2012. V. 84. P.1177–1228.
3. Healy W.P. Non-relativistic Quantum Electrodynamics. Academic Press, London, 1982.
4. Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В. Введение в Теорию Квантованных Полей. Наука, Москва, 1973.
5. Mitra T.K., Chatterjee A., Mikhopadhyay S. Polarons. // Phys. Reports. 1987. V. 153. P. 91-178.
6. Иванов А.А., Феранчук И.Д. Квантовая Механика Физических Систем без Малого Параметра. Изд. БНТУ, Минск, 2008. 369 с.

A SUITABLE UNIFORM APPROXIMATION FOR ELECTRON-PHONON INTERACTION

Dung Van Lu, Ilya Feranchuk
Belarussian State University

4 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220030, Belarus, dvanlu@gmail.com, fer@open.by

Model for the interaction between particle and scalar quantum field is investigated in the present paper. The conventional perturbation theory leads to the divergent expression for the ground state energy of the system. It is shown in the paper that the both ground state energy and the physical mass of the particle are finite if the zero approximation if the state vector of the system is chosen by adequate way.

ВЛИЯНИЕ УДАРНО-СЖАТОГО СЛОЯ НА МАССОПЕРЕНОС ПРИ ОБРАБОТКЕ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

А.Я. Лейви¹⁾, Н.Н. Черенда²⁾, В.В. Углов²⁾, А.П. Яловец¹⁾

¹⁾Южно-Уральский государственный университет,
пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080, Россия, leyvy@mail.ru

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, Cherenda@bsu.by

В данной работе были проведены экспериментальные и численные исследования толщины ванны расплава и эрозии поверхности вещества при воздействии компрессионных плазменных потоков. Показано, что формирование ударно-сжатого слоя влияет на глубину проплава и унос массы с поверхности обрабатываемой мишени.

Введение

В настоящее время обработка материалов компрессионными плазменными потоками (КПП) с целью изменения их физических свойств, является одним из перспективных методов модификации конструкционных материалов. Такая обработка может приводить к увеличению прочности материала, изменению микрорельефа его поверхности, улучшению адгезии материала покрытия с материалом подложки, а также используется для легирования поверхности.

На данный момент накоплен большой эмпирический материал [1]. Проведенные теоретические исследования в [2, 3] позволили объяснить ряд экспериментально наблюдаемых фактов. Однако в рамках существующих представлений наблюдается значительное отличие результатов численных расчетов с экспериментальными данными, такими как количество массы, унесенной с обрабатываемой поверхности и глубина проплава.

Так, в работе [4] отмечается, что КПП с точки зрения функции энерговыделения, является поверхностным источником энергии и, как следствие, глубина проплава формируется за счет теплопроводности и составляет единицы микрометров. Экспериментальные данные, представленные в данной работе, показывают, что глубина проплава, в зависимости от режима обработки может составлять десятки микрометров. Также измеренный в данной работе унос массы с поверхности мишени оказывается меньше, чем результаты численных расчетов по программному комплексу BETA-IN [5].

Такое расхождение численных расчетов с экспериментальными данными можно объяснить тем, что в [5] не учитывается влияние давления плазмы на динамику приповерхностных слоев вещества.

В данной работе были проведены экспериментальные и численные исследования влияния ударно-сжатого слоя на массоперенос вещества и его влияние на процессы формирования глубины ванны расплава и эрозии массы с поверхности вещества. Как показано в [1, 2] при торможении плазмы на поверхности мишени образуется область повышенной плотности и давления, так называемый ударно-сжатый слой [1].

Результаты исследований

Объектами исследования являлись образцы стали ст.3. с размерами 50x50 мм и толщиной 3 мм. Геометрические размеры образцов были больше радиуса плазменного потока с учетом радиального разлета плазмы вдоль поверхности образца.

Обработка образцов проводилась компрессионным плазменным потоком, генерируемым в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии (МПК-КГ) [1, 3]. В проводимых экспериментах начальное напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ, длительность разряда ~ 100 мкс. Скорость плазменных образований компрессионного потока в МПК-КГ составляла $(4-7) \times 10^4$ м/с. Температура и концентрация электронов плазмы компрессионного потока составляла соответственно 1-3 эВ и $(4-7) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Давление до 15 МПа.

Обработка плазменным потоком мишеней проходила в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом, азотом, до давления 400 Па. Плотность поглощенной поверхностью образца энергии, согласно проведенным калориметрическим измерениям, составляла $W=10-35$ Дж/см². Следует заметить, что указанная плотность поглощенной энергии является усредненной по площади образца характеристикой, а также она не учитывает энергию, унесенную испаренной массой.

Измерение массы образцов до и после воздействия проводилось с помощью аналитических лабораторных весов ВЛА-200г-М с точностью определения ± 0.2 мг. Исследования состояния поверхности образцов выполнялись с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro и профилометра-профилографа Протон МИЭТ модель 130.

Перед обработкой плазменным потоком образцы ст. 3 были отшлифованы. Поверхность образца в результате шлифовки приобрела вид параллельных борозд, глубина которых составляет порядка 1.5 мкм.

После обработки образцов КПП визуально заметно изменение состояния поверхности и можно выделить следующие области (рис. 1): 1) центральная область – та часть поверхности образца, на которую плазменный поток падает

нормально; 2) переходная область (область между 1 и 3) – та часть поверхности образца, на которой происходит радиальный разлет плазменного потока; 3) необработанная область – та часть образца, чья поверхность не претерпела модификации после обработки.

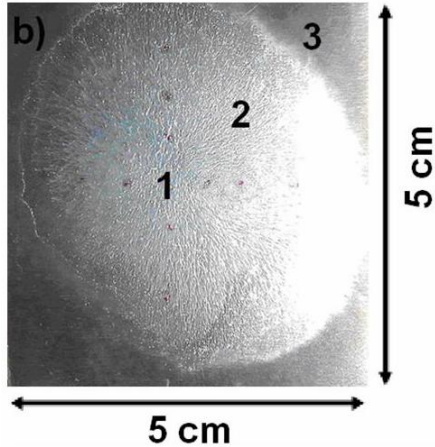


Рис. 1. Вид мишени после обработки КПП.

Численное исследование зависимости глубины проплава и унесенной массы с поверхности вещества от плотности поглощенной энергии было выполнено с помощью программного комплекса BETAIN [5]. Действие КПП на вещество учитывалось в виде теплового потока, так как КПП является поверхностным источником энергии.

На рис. 2. представлены результаты численных и экспериментальных исследований зависимости унесенной массы от плотности поглощенной энергии. Из рисунка видно, что результаты численных исследований удовлетворительно согласуются с экспериментом лишь при плотностях вложенной энергии, меньших 20 Дж/см^2 .

Глубина проплава, определенная экспериментально для плотности поглощенной энергии $W=20 \text{ Дж/см}^2$ достигает 20 мкм, в то время как численно рассчитанные значения, которые определяются только теплопроводностью, не превышают 5 мкм.

Такое расхождение экспериментальных фактов с численными расчетами может быть объяснено тем, что в численных расчетах не учитывается влияние ударно-сжатого слоя на динамику вещества при обработке КПП. На основании выше сказанного можно предположить, что при воздействии КПП на мишень, ее приповерхностные слои переходят из твердого состояния в жидкое, затем за счет давления, которое оказывает ударно-сжатый слой на мишень, ванна расплава вытесняется из области 1 в области 2 и 3. В случае, если геометрические размеры мишени меньше диаметра плазменного потока (геометрические размеры областей 1 и 2), то ванна расплава будет вытесняться за пределы мишени.

Вытеснение массы приводит к обнажению более глубоких слоев мишени, которые подвергаются воздействию КПП. Такая динамика нагрева мишени обеспечивает более глубокое расплавление мишени, чем только за счет теплопроводности. После окончания действия КПП на ми-

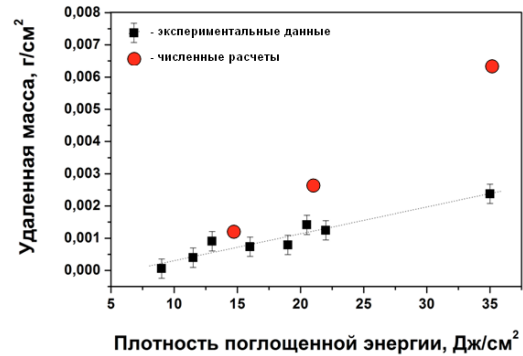


Рис. 2. Зависимость унесенной массы с единицы площади поверхности от плотности поглощенной энергии.

шень часть вытесненного расплава под действием сил поверхностного натяжения возвращается в область 1 в течение времени существования ванны расплава.

Если ударно-сжатый слой вытесняет расплав за границы мишени, то та часть расплава, которая не успела вернуться в область 1 к моменту кристаллизации, образует «наплыв» расплава на необработанную область.

На рис. 3 представлен профиль поверхности мишени для $W=20 \text{ Дж/см}^2$, сделанный с помощью профилометра (длина трека 1.2 см) после обработки КПП. Из рисунка видно, что от 0 до 4.5 мм наблюдается не обработанная часть поверхности (область 3). В области 2, от 4.5 до 8 мм, наблюдается «бруствер» высотой около 20 мкм. Далее идет впадина глубиной до 40 мкм. Подобный рельеф характерен для всех исследованных образцов.

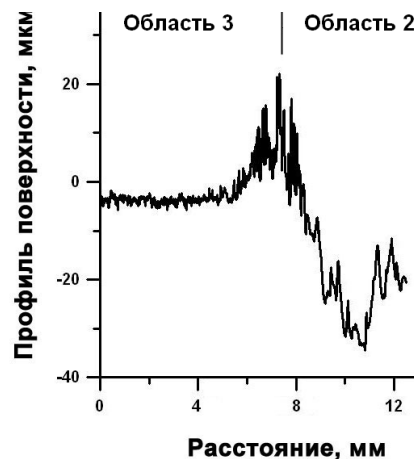


Рис. 3. Профиль поверхности образца после обработки КПП.

Таким образом, экспериментально было обнаружено, что ударно-сжатый слой вытесняет расплав на периферию (область 3).

С целью подтверждения предложенного механизма формирования представленного на рис. 3 рельефа поверхности было проведено численное моделирование влияния ударно-сжатого слоя на динамику расплава. С этой целью была использована модель [6] потенциального течения несжимаемой жидкости с учетом сил поверхностного натяжения в двумерной декартовой геомет-

рии. Ванна расплава задавалась как полубесконечная жидкость с абсолютно гладкой свободной поверхностью. Массовая плотность, коэффициент поверхностного натяжения и коэффициент вязкости были взяты из [7] для температуры расплава железа 1800 К. Линейные размеры системы задавались в соответствии с условиями эксперимента, результаты которого представлены на рис. 2. В расчетах динамика системы прослеживалась в течение 200 мкс, что соответствует времени существования расплава, причем давление ударно сжатого слоя учитывалось в течение времени действия КПП на мишень (80 мкс).

Расчеты показали, что на временах действия КПП наблюдается развитие капиллярных волн на поверхности мишени, после действия КПП наблюдался рост амплитуды возмущений за счет развития неустойчивости Рихтмайера-Мешкова до момента кристаллизации.

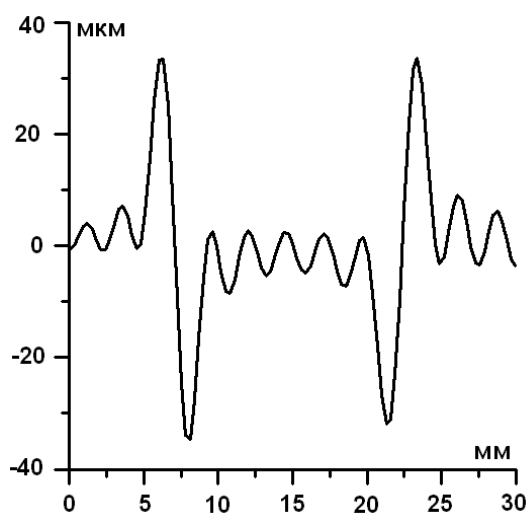


Рис. 4. Профиль поверхности образца после обработки КПП. Численный расчет.

На рис.4. представлен рассчитанный профиль поверхности мишени после обработки КПП. Из рисунка видно, что в результате воздействия КПП на вещество наблюдается волнообразный рельеф. При этом видно, что за счет давления, которое оказывает ударно-сжатый, слой формируется «бруствер» (область 2), что наблюдается экспериментально. Численные исследования показали, что ширина бруствера зависит от величины давления и линейных размеров области, на которую оказывает воздействие ударно-сжатый слой. Наблюдаемая амплитуда возмущений поверхности

на момент кристаллизации в зависимости от параметров (давление плазменного потока, время существования ванны расплава) составляет от 10 до 40 мкм, что совпадает с глубиной расплава наблюдаемой экспериментально.

Заключение

В работе были проведены экспериментальные и численные исследования влияния ударно-сжатого слоя на массоперенос вещества, на толщину ванны расплава и эрозию массы с поверхности вещества.

Было показано, что за счет давления, которое оказывает ударно-сжатый на мишень, ванна расплава вытесняется из центра пятна воздействия на периферию. В случае, если геометрические размеры мишени меньше диаметра плазменного потока, то ванна расплава будет вытесняться за пределы мишени. Такой подход позволяет объяснить экспериментально определенные величины толщины расплава и унесенной массы.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (научно исследовательская работа ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), проводимая в рамках государственных заданий №1030 (№2014105-ГЗ))

Список литературы

1. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ, 2013, 248 с.
2. Талала К.А., Лейви А.Я., Яловец А.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2012. Вып. 7. № 34 (293). С. 186–190.
3. Astashinski V.M., Leyvi A.Ya., Uglov V.V., Cherenda N.N., Yalovets A.P. // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2014. № 8(3), P. 519–523.
4. Лейви А.Я., Асташинский В.М., Черенда Н.Н., Углов В.В., Яловец А.П. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 12/3. С. 294–298.
5. Яловец А.П., Майер А.Е. // *Proceedings of 6-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 23-28 September. 2002. P. 297-299.*
6. Leyvi A.Ya., Yalovets A.P., Krasnikov V.S. // *High Temperature Material Processes*. 2013. V.17, № 1. P. 15–23.
7. Физические величины. Справочник. Под редакцией Григорьева И.С., Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1234 с.

THE INFLUENCE OF THE SHOCK-COMPRESSED LAYER ON THE MASS TRANSFER DURING COMPRESSION PLASMA FLOWS TREATMENT

A.Ya. Leyvi¹, N.N. Cherenda², V.V. Uglov², A.P. Yalovets¹

¹South-Ural State University, Physical Department,

Lenina 76, Chelyabinsk, 454080, Russia, leyvy@mail.ru

²Belarusian State University, 4, Nezavisimosti ave., Minsk, 220030, Belarus, Cherenda@bsu.by

Experimental and theoretical investigations of the thickness of the melt and surface erosion during compression plasma flows impact were carried out in this work. The findings showed that shock-compressed layer formation influenced on the thickness of the melt and mass removal from the surface of the treated target.

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НА ПОЛИКРИСТАЛЛЕ

И.Л. Лобач, А.И. Бенедиктович

Белорусский государственный университет

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, lobachigor@mail.ru

В данной статье рассмотрено теоретическое описание параметрического рентгеновского излучения (ПРИ) на поликристалле. Исследуется случай достаточно большого детектора $\theta_{\text{det}} \gg 1/\gamma$. Выведено выражение для измеряемой интенсивности в предположении известной и довольно гладкой функции распределения ориентаций (ФРО). Найдены две модели ФРО, для которых возможно аналитическое решение. Представлены характерные распределения интенсивности. Используя параметры существующего образца поликристаллического алмаза и электронного ускорителя, получена многообещающая оценка для числа испущенных фотонов. Дано сравнение ПРИ от поликристалла и монокристалла. Обсуждаются возможные применения ПРИ от поликристалла.

Введение

Исследование ПРИ на поликристаллах началось примерно двадцать лет назад с теоретического рассмотрения излучения от поликристаллов, возникающего при прохождении через них пучка электронов [1], и последующих экспериментов [2]. Затем ПРИ от поликристалла было случайно обнаружено на "REFEelectronring" [3]. Оказалось, что ось [110] мишени из поликристаллического молибдена была преимущественно ориентирована [4]. Дальнейшие исследования [5, 6] показали, что интенсивность такого излучения сравнима с интенсивностью характеристического излучения Mo линии K_{α} . Естественно, в вышеупомянутых статьях утверждают, что параметры наблюдаемых спектров связаны с параметрами распределений ориентаций в поликристаллах. Именно это мотивировало нас на поиски связи между ФРО и распределением интенсивности теоретически. В [1] получено выражение для частотно-углового распределения интенсивности ПРИ от поликристалла. В вышеупомянутых экспериментах был исследован спектральный состав излучения при определенных углах наблюдения. Мы, наоборот, решили рассмотреть некоторое усредненное угловое распределение интенсивности (четкое определение будет дано ниже) в больших пределах изменения углов, пользуясь тем преимуществом ПРИ, что оно может наблюдаться как на малых, так и на больших углах к скорости электронов. Таким образом, мы рассматриваем достаточно большой детектор ($\theta_{\text{det}} \gg 1/\gamma$) и достаточно гладкую ФРО.

Подход

В [7] сообщается о получении тонкого слоя наноалмазов размерами 5×7 мм и толщиной 500 нм для экспериментов по излучению при прохождении пучков ускоренных частиц. Размер отдельных наноалмазов лежит в относительно узком диапазоне вблизи 100 нм. Следовательно, кинематическая теория ПРИ применима. При рассмотрении поликристалла необходимо ввести функцию распределения ориентаций (ФРО) $f(\varphi, \psi, \theta)$, дающую объемную долю наноалмазов, имеющих ориентацию, описываемую углами Эйлера (рис. 1а, б):

$$\frac{dV}{V} = f(\varphi, \psi, \theta) \sin \theta d\varphi d\psi d\theta \quad (1)$$

Соответственно, вводятся две системы координат: прикрепленная к поликристаллу в целом (А) и прикрепленная к элементарной ячейке отдельного наноалмаза (В).

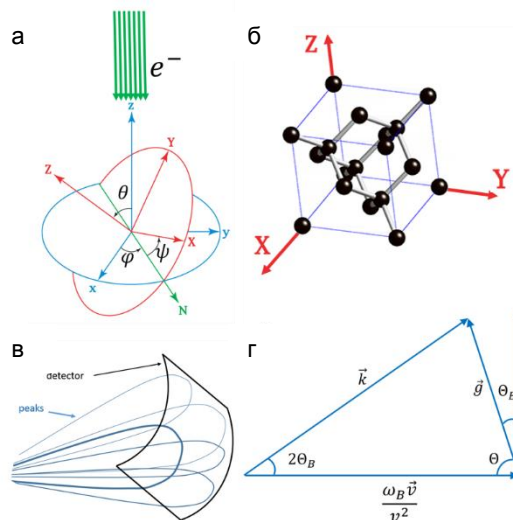


Рис. 1. а - геометрия задачи; б - элементарная ячейка, прикрепленная с.о.; в - предполагаемый вид ПРИ от поликристалла; г - геометрия ПРИ.

Отправной точкой служит формула из [8]:

$$N_{\text{int}} = \frac{\alpha |\cos 2\Theta_B| J}{4 \sin^2 \Theta_B e} |\chi_{\bar{g}}(\omega_B)|^2 \frac{\omega_B L}{c} \quad (2)$$

$$\cdot ((1 + \cos^2 2\Theta_B) \ln(\xi_D + \sqrt{\xi_D^2 + 1}) - \cos^2 2\Theta_B)$$

которая дает число фотонов, падающих на детектор за одну секунду от одного пика ПРИ (для случая монокристалла). $\xi_D = \gamma\theta_D$, где θ_D - угловой размер детектора (рад) и γ - Лоренц-фактор электронов. Здесь предполагается, что центр пика совпадает с центром детектора. \vec{g} - вектор обратной решетки, $\alpha = 1/137$, J - полный ток в пучке электронов, e - заряд электрона, L - длина пути электрона в кристалле, $\omega_B, \chi_{\bar{g}}(\omega_B)$ - частота и восприимчивость, соответствующие пику интен-

сивности, угол Θ_B указан на рис. 1г, где \vec{v} - скорость электрона, \vec{k} - волновой вектор, соответствующий пику.

Что касается задачи о поликристалле, будем предполагать, что распределение ориентаций достаточно гладкое (авторы [5] и [6] утверждают, что пики становятся шире в случае поликристаллов), и детектор большой настолько, чтобы измеренная интенсивность по большей части зависела от количества пиков, попавших в детектор, нежели от структуры отдельных пиков от разных наноалмазов (как от монокристаллов). $N_{\text{нл}}$ пропорционально количеству пиков от разных наноалмазов, центры которых попадают в область детектора (рис. 1в).

Некоторый ξ_{Def} может быть выбран. Очевидно, пики, попадающие в центр детектора, и пики, попадающие на край детектора, несут отличные энергии. Именно поэтому необходимо усреднение. К тому же, оно в какой-то мере учитывает хвосты от пиков, центры которых не попадают в детектор. ξ_{Def} слабо зависит от параметров задачи и близок к угловому размеру детектора, умноженному на γ .

Этих допущений достаточно чтобы получить результаты, которые представлены ниже. Выкладки здесь не будут представлены. Под интенсивностью будет пониматься:

$$I = \frac{dN}{d\Phi d2\Theta_B \sin 2\Theta_B}, \quad (3)$$

где dN - количество фотонов за единицу времени.

Аксиальная модель текстуры

$$f_1(\varphi, \psi, \theta) = C \exp(S \cos \Theta_0), \quad (4)$$

где Θ_0 - угол Θ для определенного \vec{g}_0 . Он может быть выражен через $\varphi, \psi, \theta, \vec{g}_0$, $1/S$ описывает ширину пика распределения ориентаций, C - нормирующий множитель. В этом случае

$$I = \frac{C}{4 \sin \Theta_B} T(|\vec{g}|, \Theta_B) 2\pi \cdot I_0 \left\{ S \sqrt{(1-z_0^2) - 2(x_0 y_0 + x_0 z_0) + (1-z_0^2) z_0^2 \sin \Theta} \right\} \cdot \exp\{S(x_0 y_0 + y_0 x_0 + z_0 z_0) \cos \Theta\} \quad (5)$$

$I_0\{arg\}$ - нулевая модифицированная функция Бесселя первого рода, $(x_0, y_0, z_0) = \vec{g}_0 / |\vec{g}_0|$, $(x, y, z) = \vec{g} / |\vec{g}|$ - в системе координат В, $1/C = \int \exp(S \cos \Theta_0) \sin \theta d\varphi d\psi d\theta$. Необходимо обратить внимание на то, что $I(\Theta, \Phi) \rightarrow I(\Theta)$.

Модель сферических компонент

$$f_2(\varphi, \psi, \theta) = f_2(\mathbf{c}_p, \mathbf{c}) = C \exp(S \cos \omega),$$

$$\cos \omega = \frac{\text{Tr}(\mathbf{T}^{-1}(\mathbf{c}_p) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{c})) - 1}{2}, \quad (6)$$

здесь \mathbf{c}_p - вектор-параметр, указывающий исходную ориентацию, C - нормирующий множитель, Tr - след матрицы. $\mathbf{c} \Leftrightarrow (\varphi, \psi, \theta)$, таким же образом $\mathbf{c}_p \Leftrightarrow (\varphi_{\text{pref}}, \psi_{\text{pref}}, \theta_{\text{pref}})$, \mathbf{T} - матрица перехода из системы координат В в А. Более подробное описание приведено в работе [9]. Аналитическое выражение для интенсивности слишком громоздкое, чтобы представлять его здесь (рис. 2).

Сравнение ПРИ от поликристалла и монокристалла

Целью здесь будет сравнить соответствующую интенсивности ПРИ. Для случая поликристалла мы используем решение для аксиальной модели текстуры. Положим $\varphi_0 = 0, \psi_0 = 0, \theta_0 = 0$,

возьмем отражение (1, 1, 1), $\xi_{\text{Def}} = 10$. Распределения интенсивности в порядке возрастания S показаны на рис. 2. И в случае монокристалла можно ввести аналог рассматриваемой интенсивности. Тогда, если ориентация монокристалла таких же макроскопических параметров дается как $\varphi = 0, \psi = 0, \theta = 0$, рефлекс - (1, 1, 1), $\gamma = 100$, $\Theta_D = 0.1$, $\xi_{\text{Def}} = 10$, то $I^* = 5 \cdot 10^7$ фотон / ср·с.

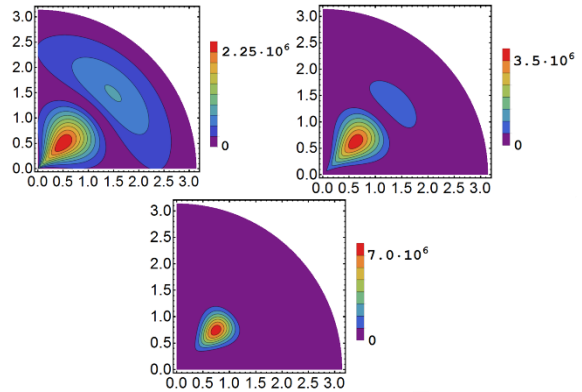


Рис. 2. Распределения интенсивности (фотон/ср*с) при $S = 10.5, 20, 50$ соответственно, $\Phi \in [0, \pi/2]$, модель сферических гармоник.

На рис. 2 видно, что с ростом S пик становится более острым, и максимальная интенсивность приближается к интенсивности от монокристалла. На самом деле, она может даже превзойти последнюю. В этом нет никакой ошибки, это просто означает, что условия применения описанного рассмотрения нарушаются (см. раздел Подход.), а именно, ФРО должна быть достаточно гладкой, или, другими словами, полученная интенсивность не должна изменяться существенно при изменениях угла порядка углового размера детектора

($\Theta_d = 0.1$).

Распределение интенсивности при фиксированной частоте

Когда мы фиксируем частоту, мы должны держать в уме следующее соотношение для пиков ПРИ [8]:

$$\omega = \frac{|\vec{g}|c}{2 \sin \Theta_B} \quad (7)$$

При фиксированной ω для различных $|\vec{g}|$ мы можем найти соответствующие Θ_B . Это значит, что мы будем наблюдать набор колец. Причем количество колец ограничено, поскольку $\sin \Theta_B \leq 1$ (рис. 3).

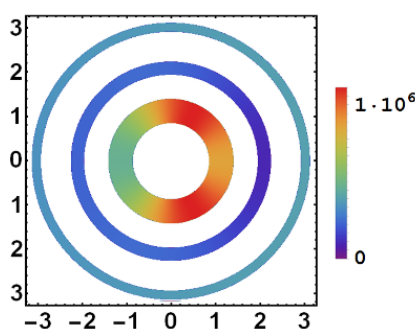


Рис. 3. Характерное распределение интенсивности (фотон/ср*с) при фиксированной частоте.

ω соответствует трем наблюдаемым кольцам. Толщина колец зависит от диапазона частот, регистрируемых детектором.

Заключение

Рассмотрено теоретическое описание ПРИ от поликристалла. Для определенности использовался конкретный образец поликристалла, полученный в [7]. В предположении известной ФРО получено формальное выражение для углового распределения интенсивности. Распределение интенсивности при фиксированной частоте представляет собой набор колец, соответствующих различным $|\vec{g}|$. Найдено аналитическое решение для аксиальной модели текстуры и модели сферических компонент. Для электронного пучка из

ASTA, Fermilab получены многообещающие значения числа испущенных фотонов ($\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$).

Представленное теоретическое описание справедливо, если характерная интенсивность на ниже, чем в случае соответствующего монокристалла.

Особенностью ПРИ от поликристалла является то, что энергия излучения не зависит от ориентации образца и является только функцией угла наблюдения $2\Theta_B$. Это явно видно в (7) и было экспериментально обнаружено в [5].

В случае достаточно гладких ФРО (которые и были рассмотрены) фотоны испускаются в конусы с довольно большими углами раствора. Это может быть полезно при исследованиях, где необходимо облучение больших объектов [6].

Таким образом, ПРИ от поликристалла можно назвать перспективным источником излучения.

Дальнейшее исследование показало, что при определенных условиях ФРО полностью определяется распределением интенсивности. Результаты будут представлены в отдельной статье.

Список литературы

1. Nasonov N.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 1998. V. 145. P. 19.
2. Blazhevich S. et al. // Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 230.
3. Chouffani K. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2001. V. 173. P. 241.
4. Endo I., Iseki D., Ohnishi T., Moriyoshi C., Shchagin A.V. On the origin of mysterious X-ray spectral peaks observed at the REFER electron ring // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2004. V. 217. P. 666–670.
5. Salasa Nawangat et al. Parametric X-ray Study from Textured Molybdenum Polycrystal // Journal of the Physical Society of Japan. 2006. Vol. 75. No 12. P. 124705.
6. Takabayashi Y. et al. Observation of intense PXR from textured polycrystal // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2006. V. 243. P. 453–456.
7. Lobko A. et al. Nanodiamond targets for accelerator X-ray experiments // Nucl. Instr. Meth. B. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.031>.
8. Baryshevsky V.G., Feranchuk I.D., Ulyanekov A.P. Parametric X-ray Radiation in Crystals. Theory, Experiment and Applications. Springer-Verlag, 2005. P. 27–32.
9. Benediktovitch A.I., Feranchuk I.D., Ulyanekov A.P. Theoretical Concepts of X-Ray Nanoscale Analysis. Springer-Verlag, 2014. 304 p.

PARAMETRIC X-RAY RADIATION FROM A POLYCRYSTAL

Ihar Lobach, Andrei Benediktovitch

Belarusian State University

Nezavisimosti ave. 4, Minsk, 220030, Belarus, lobachihor@mail.ru

This article considers theoretical description of PXR (Parametric X-ray Radiation) from a polycrystal. The case of rather large detector ($\theta_{\text{det}} \gg 1/\gamma$) is considered. An expression for measured intensity is derived in assumption of known and smooth enough Orientation Distribution Function (ODF). Two models of ODF resulting in analytical solution for the intensity distribution are found. Typical intensity distributions are presented. Using parameters of real polycrystalline diamond and electron accelerator a promising estimation of number of emitted photons is obtained. Comparison of PXR from polycrystals and monocrystals is given. Applications of PXR from a polycrystal are discussed.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ЭКСИТОНОВ В НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А.Н. Поляков¹⁾, М.А. Степович^{1), 2)}, Д.В. Туртин²⁾

¹⁾Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
ул. Степана Разина, д.26, Калуга, 248023, Россия, andrei-polyakov@mail.ru, m.stepovich@mail.ru

²⁾Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Ивановский филиал,
ул. Дзержинского, 53, Иваново, 153025, Россия, turtin@mail.ru

Показана возможность использования времяпролетных катодолюминесцентных измерений для оценки коэффициента диффузии и подвижности экситонов в прямозонных полупроводниковых материалах. Приведены результаты экспериментальных исследований монокристаллического нитрида галлия. На основе анализа температурной зависимости подвижности экситонов (5-300 К) сделаны некоторые предположения о механизмах рассеяния, действующих в исследуемых образцах.

Введение

Исследования транспорта экситонов в полупроводниковых материалах вызывает интерес как с теоретической точки зрения описания физических процессов, так и с практической точки зрения — для технологии создания, совершенствования и применения полупроводниковых устройств. Ранее [1-4] нами было показано, что низкотемпературные времяпролетные катодолюминесцентные (КЛ) исследования транспорта экситонов для полупроводниковых образцов, покрытых светонепроницаемой маской специальной геометрии, позволяют получить информацию о действующих в материале механизмах рассеяния, которые затруднительно или невозможно выделить при традиционных электрических исследованиях транспорта носителей заряда (НЗ). Например, из анализа зависимости подвижности экситонов от температуры можно узнать о рассеянии на границах гетеропереходов или поверхности образца (влияние механических шероховатостей, дипольных моментов, поляризации) — такие механизмы рассеяния наиболее ярко проявляют себя при низких температурах (до десятков Кельвина). Для НЗ при таких температурах доминирует рассеяние на ионизированных примесях, в отличие от электрически нейтральных экситонов. Однако к недостаткам такого подхода при анализе результатов эксперимента стоит отнести применение для идентификации параметров материала (в первую очередь коэффициента диффузии экситонов) математической модели латеральной (двумерной) диффузии экситонов (и соответствующей ей модели КЛ). Такое упрощение корректно использовать лишь при условии генерации экситонов в узкой (по сравнению с размерами экситонов и размерами образца) области образца, например, в приповерхностной области образца или в квантовой яме (КЯ). В данной работе предыдущий результат обобщен в виде методики проведения измерений и обработки их результатов на случай цилиндрической области генерации и трехмерной диффузии экситонов, что может позволить расширить область применения предлагаемого подхода. Среди материалов в настоящее время большой интерес проявляется в отношении исследований широкозонных полупроводниковых материалов и гетероструктур на ос-

нове оксида цинка и нитрида галлия, имеющих довольно близкие свойства. Это, безусловно, связано с тем, что в силу свойств этих материалов полупроводниковые устройства, изготовленные на их основе, могут работать, в том числе, при высоких напряжениях и в неблагоприятных условиях внешней среды [5]. В данной работе в развитие этого направления при помощи предложенной методики измерений исследованы некоторые свойства образцов монокристаллического GaN.

Основная часть

Для экспериментальных времяпролетных исследований диффузии экситонов использовались образцы, покрытые непроницаемой для КЛ излучения маской, имеющей круглые отверстия различного диаметра, что не является редкостью для разного рода времяпролетных измерений. Ранее такая геометрия образца была реализована для фотолюминесцентных (ФЛ) [6-8] и КЛ экспериментов [2-4] по исследованию подвижности экситонов в КЯ материалов на основе арсенида галлия (ФЛ) [6-8], нитрида галлия [2] и оксида цинка [3, 4] (КЛ), в которых использовались математические модели, основанные как на численном (ФЛ), так и на аналитическом (КЛ) решении двумерных уравнений диффузии экситонов.

Эксперимент осуществляется следующим образом. Катодолюминесцентное излучение возбуждалось в центре отверстия при помощи пульсирующего электронного пучка и регистрировалось в области спектра, характерной для рекомбинации свободных экситонов. После того, как в образце установится равновесие между процессами генерации и рекомбинации, возбуждение прекращалось: электронный пучок отклонялся системой blankирования. Характер следующего за этим спада интенсивности КЛ зависит в общем случае только от известного радиуса отверстия R , времени жизни экситонов τ , которое может быть получено из измерений в открытой области образца вдали от края маски, и коэффициента диффузии D , характеризующего их движение под маску. Это может позволить при наличии математической модели, описывающей спад интенсивности КЛ, на основе анализа экспериментальных данных получать оценки коэффициента диффузии

экситонов путем решения соответствующей обратной задачи.

В результате аналитического решения трёхмерного уравнения диффузии экситонов нами получено следующее выражение для кинетики спада интенсивности КЛ, регистрируемой из круглого отверстия:

$$I(t) \cong A \int_0^{\infty} \frac{b(\nu)}{\nu a(\nu)} \left[1 + \exp(-a^2(\nu)Dt) - \operatorname{erf}(a(\nu)\sqrt{Dt}) \right] J_1(\nu R) d\nu.$$

Здесь $J_1(x)$ — функция Бесселя первого рода,

$$b(\nu) = \left(1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\nu^2 + \chi^2} / (2\sqrt{c_1}) \right) \right) (\nu/a(\nu)), \quad a(\nu) = \sqrt{\nu^2 + \chi^2},$$

$$A = 2\pi R c_2 \sqrt{\pi} / (8c_1 \sqrt{c_1}) \exp(\chi^2 / (4c_1)),$$

$c_1 = 1/2\sigma^2$, D — диффузионная длина экситонов, σ — дисперсия энергий электронов пучка, $\chi = 1/\lambda$. Показано, что в предельном случае (при $R \rightarrow \infty$) формула переходит в выражение $I(t) \cong N_0 \exp(-t/\tau)$ (N_0 — общее число генерированных экситонов), характерное для спада интенсивности КЛ в открытой области образца и используемое нами для определения времени жизни экситонов. Кроме этого показано, что используемое нами ранее [1-4] выражение для КЛ на основе решения двумерных уравнений диффузии является частным случаем для полученного выражения.

Было проведено математическое моделирование, которое показало, что модель корректно описывает изучаемые явления и позволяет корректно определять значения коэффициента диффузии экситонов. Также показано, что использование описанной выше схемы времяпролетных КЛ измерений может приводить к отягощению экспериментальных данных ошибками. Основными источниками ошибок при измерении и вычислении интенсивности КЛ (значения функции) в эксперименте являются погрешность измерения прибора, погрешность в измерении геометрических размеров отверстия, несовершенство формы отверстия, технологическое несовершенство края маски, прецессия электронного пучка, ошибка при оценивании величины времени жизни экситонов τ по кинетике спада интенсивности КЛ в открытой области. Ошибка при измерении времени (аргумента функции), прежде всего, связана с тем, что затруднительно определить начальную точку спада интенсивности КЛ. Причиной этого являются зашумленность регистрируемого сигнала КЛ и то, что отклонение электронного пучка от образца и прекращение генерации экситонов не может быть произведено мгновенно: временное разрешение применяемой в наших экспериментах установки составляет 35 пс. Поэтому для получения корректных оценок коэффициента диффузии желательно использовать методы, позволяющие учесть ошибки измерения как интенсивности катодолюминесценции, так и других величин, входящих в выражение (1). Например, может быть применен метод конъюктного анализа (МКА) [9], который уже показал свою эффективность при решении некоторых задач количественной КЛ микроскопии [2, 3, 10, 11].

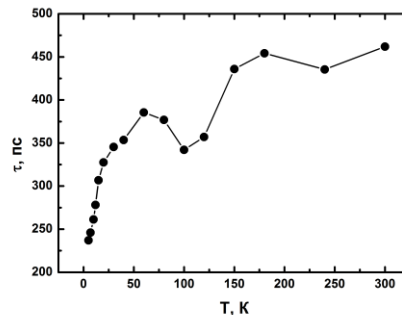


Рис. 1. Температурная зависимость времени жизни τ экситонов в образце монокристаллического GaN.

В качестве объекта экспериментального исследования выступали образцы монокристаллического нитрида галлия, которые были получены методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений в лабораториях Института Фердинанда Брауна, г. Берлин, Германия (Ferdinand-Braun-Institut). Они были покрыты тонкой (160 нм) золотой маской, полностью непроницаемой для КЛ излучения. Для получения круглых отверстий в маске перед её нанесением на их поверхность помещались полистереновые шарики различного диаметра (от десятых долей до единиц микрометра), которые удалялись после напыления золота.

Экспериментальные КЛ измерения проводились в открытой области образца и в практически круглом отверстии в маске радиусом $R=0.725$ мкм для температур в диапазоне 5-300 К. Сигнал КЛ регистрировался на частоте, соответствующей излучательной рекомбинации свободных экситонов. Характер изменения спада интенсивности КЛ в открытой области образца с увеличением температуры соответствовал увеличению времени жизни экситонов τ . Количественные данные о зависимости τ отобразены на рис. 1: $\tau(T)$ возрастает от 236 пс при 5 К до 461 пс при 300 К при незначительном снижении между 100 и 150 К.

Значения $\tau(T)$ использовались для оценки значений коэффициента диффузии свободных экситонов $D(T)$. При расчётах использовались экспериментальные данные о спаде интенсивности КЛ из отверстия радиусом $R=0.725$ мкм и математическая модель спада интенсивности КЛ, описанная выше. При расчётах принималось, что профиль области возбуждения описывается функцией Гаусса. Диаметр электронного зонда принимался равным $d_p = 10$ нм, что соответствует характеристикам применяемой нами измерительной аппаратуры. С использованием соотношения Эйнштейна непосредственно на основе построенной зависимости $D(T)$ была получена зависимость подвижности μ от температуры, которая изображена на рис. 2. В промежутке между 5 и 15 К значение подвижности возрастает примерно, как $\mu \sim T^{0.5}$, что, по-видимому, связано преобладанием рассеяния на нейтральных примесях и рассеяния на границе образца. Последнее объясняется следующим образом. Может быть пока-

зано [3], что в условиях наших экспериментов: низкое ускоряющее напряжение (5 кэВ) и высокий коэффициент поглощения на частоте рекомбинационного излучения свободных экситонов (около $3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ [5, 12-14]) — сигнал КЛ экситонов регистрируется с глубины не более нескольких десятых микрометра. При этом быстрая (время жизни экситона от десятков до нескольких сотен пикосекунд) кинетика спада люминесценции свободных экситонов в нитриде галлия, которая проявлялась в наших измерениях, характеризует в первую очередь рекомбинацию экситонов у поверхности образца, а выход излучения с больших глубин маловероятен [5]. Для более высоких температур значения μ убывают, как $\mu \sim T^{-0.7}$. Это близко к $\mu \sim T^{-0.5}$, что соответствует рассеянию на акустических фононах (пьезоэлектрический механизм) [15].

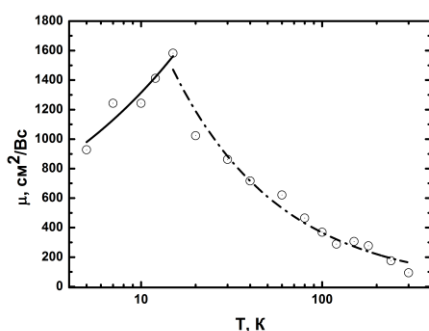


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности μ экситонов в образце монокристаллического GaN. Сплошная линия — зависимость $\mu \sim T^{-0.5}$, штрихпунктирная линия — зависимость $\mu \sim T^{-0.7}$.

Заключение

Представлены результаты экспериментальных времяпролетных КЛ исследований образцов монокристаллического GaN, покрытого золотой маской специальной геометрии. Показана возможность применения такой конфигурации образца для оценки коэффициента диффузии, диффузионной длины и подвижности свободного экситона. Анализ температурной зависимости подвижности позволил сделать предположение о механизмах рассеяния, характерных для данного образца. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании и со-здании полупроводниковых устройств на основе нитрида гал-

лия, а описанная схема экспериментальных измерений и теоретическая модель — для исследований рассеяния и в других полупроводниковых материалах.

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание, проект № 1416), а также Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Калужской области (проект № 14-42-03062).

Список литературы

1. Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 11. С. 35-40.
2. Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А. // Прикладная физика. 2012. № 6. С. 41-46.
3. Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А. // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 9. С. 1082-1085.
4. Noltemeyer M., Bertram F., Hempel T., Bastek B., Polyakov A.N., Christen J., Brandt M., Lorenz M., Grundmann M. // Journal of Materials Research. 2012. V. 27. Issue 17. P. 2225-2231.
5. Properties, processing and application of GaN and related semiconductors / Ed. by J.H. Edgar. London: INSPEC, 1999. 830 p.
6. Hillmer H., Forchel A., Hansmann S. et al. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, No. 15. P. 10901-10912.
7. Hillmer H., Hansmann S., Forchel A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. No. 20. P. 1937-1939.
8. Hillmer H., Forchel A., Sauer R., Tu C. W. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42, No. 5. P. 3220-3223.
9. Грешилов А.А. Анализ и синтез стохастических систем. Параметрические модели и конфлюентный анализ. М.: Радио и связь, 1990. 320 с.
10. Степович М.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. № 5. С. 69-74.
11. Михеев Н.Н., Поляков А.Н., Степович М.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 10. С. 87-93.
12. Properties of group III nitrides / Ed. by J.H. Edgar. London: INSPEC, 1994. 302 p.
13. Акчурун Р.Х., Мармалюк А.А. // Материаловедение. 1999. № 9. С. 950-962.
14. Group III nitride semiconductor compounds / Ed. by B. Gil. Oxford: Oxford University Press, 1998. 492 p.
15. Yu P., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties. 3rd edition. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. 650 p.

DETERMINATION OF EXCITONS MOBILITY IN GALLIUM NITRIDE FROM MEASUREMENTS OF CATHODOLUMINESCENCE

Andrey Polyakov¹⁾, Mikhail Stepovich^{1), 2)}, Dmitriy Turtin²⁾

¹⁾ Tsiolkovsky Kaluga State University,

Stepan Razina st., 26, Kaluga, 248023, Russia, andrei-polyakov@mail.ru, m.stepovich@mail.ru

²⁾ Plekhanov Russian University of Economics, Ivanovo brunch,
Dzerzhinsky st., 53, Ivanovo, 153025, Russia, turtin@mail.ru

Possibility of time-of-flight cathodoluminescence measurements usage for an estimation of diffusion constant and mobility of excitons in direct-gap semiconductors is shown. Results of experimental researches of gallium nitride are presented. On the basis of the analysis of excitonic mobility temperature dependence (5-300 K) assumptions about scattering mechanisms are formulated.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А.В. Романов, М.А. Степович

Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
ул. Ст. Разина, 26, Калуга, Россия, Lexus_Sad@mail.ru, m.stepovich@mail.ru

В докладе представлены основные принципы и результаты построения количественной модели вторичных спектров в рентгенофлуоресцентном анализе вещества. Показано, что построенная модель может быть успешно использована при разработке методик анализа единичных образцов.

Введение

Традиционная схема использования рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для аналитического контроля производства, входного контроля сырья и т.п. предполагает наличие разработанной методики анализа данного класса объектов, например [1, 2]. При этом для обеспечения соответствующих точностных характеристик используют специальный набор стандартных образцов. Выбор условий проведения анализа осуществляется на этапе разработки методики, часто экспериментальным путем.

Применение программ, реализующих метод фундаментальных параметров, позволяет сократить число стандартных образцов, снизить требования к их адекватности, но не исключает сложную процедуру предварительного исследования.

В массовых анализах определенного класса объектов, для которых разработана соответствующая методика проведения анализа и имеются адекватные, т.е. близкие по химическому составу и физико-химическим свойствам образцы сравнения время анализа обычно составляет 1-5 минут. Однако когда возникает задача количественного анализа одиночного образца, для которого нет ни соответствующих образцов сравнения, ни методики такого анализа, разработка последней может занять длительное время. Для проведения РФА необходимо выбрать условия возбуждения аналитического сигнала (напряжение и ток рентгеновской трубки), кристалл-анализатор, спектральное положение точек измерения фона, ориентировочное время набора данных. Обычно, этот этап работы выполняется высококвалифицированными аналитиками, причем время, требуемое на его выполнение, определяется их предшествующим опытом.

С другой стороны, в случае РФА процесс формирования наблюдаемых в эксперименте спектров подчиняется четким закономерностям. При этом важнейшие абсолютные величины (интенсивности аналитических линий, интенсивности фона) могут быть успешно описаны на количественном уровне [3].

Настоящая работа посвящена развитию количественных методов определения элементного состава единичных образцов, что позволит сократить время на разработку методики количественного РФА.

Постановка задачи и этапы её решения

На этапе разработки методики проведения измерений необходимо произвести моделирова-

ние вторичного рентгеновского спектра пробы известного (предполагаемого) состава, информировать о наложениях, выдавать рекомендации по выбору точек измерения фона, условиям возбуждения и регистрации аналитического сигнала. Таким образом, использование математических моделей сигнала рентгеновской флуоресценции позволит повысить эффективность процесса РФА, сократить время проведения эксперимента и увеличить объем получаемой полезной информации.

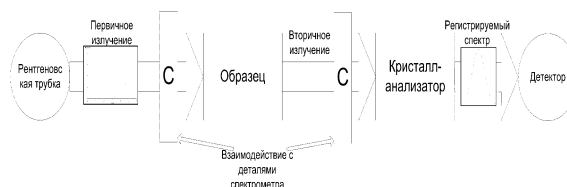


Рис. 1. Схема формирования сигнала рентгеновской флуоресценции: Т — рентгеновская трубка, ПИ — первичное излучение, С — детали спектрометра, О — образец, ВИ — вторичное излучение, КА — кристалл-анализатор, АФ — аппаратная функция, Д — детектор.

Схема формирования сигнала представлена на рис. 1. Из анализа схемы следует, что для построения количественной модели необходимо:

- рассчитать спектральное распределение первичного излучения рентгеновской трубки;
- на основе первичного спектра построить модель флуоресцентного и фонового излучения;
- рассчитать распределение регистрируемого рентгеновского излучения с учетом аппаратной функции и особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями спектрометра.

Построение модели первичного спектра

Первичное излучение состоит из тормозного и характеристического спектров рентгеновской трубки. Распределение интенсивности тормозного излучения представляет собой кусочно-непрерывную функцию со скачками в областях краёв поглощения излучения атомами материала анода. Основная доля флуоресцентного излучения возбуждается тормозным излучением. Оно также играет определяющую роль в формировании фона. Линии характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки оказывают меньшее влияние на интенсивность аналитического сигнала, однако в результате когерентного и некогерентного рассеяния в материале пробы формируют дополнительные линии в регистрируемом спектре. Для расчета первичного спек-

тра используется информация о режиме работы рентгеновской трубки (напряжение и сила тока), характеристики рентгеновской трубки (материал анода, угол выхода первичного излучения, толщина бериллиевого окна), рассчитанные коэффициенты ослабления.

Расчет коэффициентов фотоэлектрического поглощения и рассеяния для элементов пробы и материала анода рентгеновской трубки

При прохождении через вещество (материал анода, бериллиевое окно рентгеновской трубки, материал пробы) рентгеновское излучение ослабевает в результате действия процессов фотоэлектрического поглощения, когерентного и некогерентного (комптоновского) рассеяния. Для учета этих процессов применяются линейные коэффициенты ослабления: τ' – фотоэлектрического поглощения, σ'_{coh} и σ'_{inc} – когерентного и комптоновского рассеяния соответственно. Таким образом, полное ослабление излучения в пробе определяется коэффициентом μ' следующим образом:

$$\mu' = \tau' + \sigma'_{coh} + \sigma'_{inc}$$

Однако на практике удобнее использовать массовые коэффициенты ослабления. Для вычисления массовых коэффициентов были использованы приближенные эмпирические формулы с погрешностью не превышающей 2-3%.

Часть поглощенного излучения, в результате переходов электронов с одного уровня на другой, преобразуется во флуоресцентное рентгеновское излучение. Доля поглощенного q -оболочкой излучения, преобразовавшегося в спектр флуоресценции, описывается коэффициентом выхода флуоресценции ω_q , который можно определить по приближенной формуле Бархопа [5]:

$$\omega_q = \frac{Z^4}{a_q + Z^4}, \text{ где } a_K = 1.06 \cdot 10^6, a_L = 1.02 \cdot 10^8, a_M = 1.4 \cdot 10^9$$

Построение моделей фонового излучения, спектров характеристического рентгеновского излучения для каждого элемента и пробы в целом

В результате проведенных оценок вклада процессов, оказывающих влияние на интенсивность характеристического и фонового излучений, были выделены процессы, дающие основной вклад в величину сигнала вторичного спектра. В модели были учтены эффекты поглощения и рассеяния первичного и вторичного излучения в образце, в случае многокомпонентного вещества существенный вклад в интенсивность линий флуоресцентного излучения могут вносить вторичные эффекты, наиболее значимыми из которых являются эффекты избирательного возбуждения и поглощения РИ. Их вклад в интенсивность линий ХРИ может достигать десятков процентов. Вклад остальных видов вторичных и третичных эффектов редко превосходит 1–2% [4] и в построенной модели не учитывается.

Рассеянное в пробе первичное излучение является основной составляющей фонового из-

лучения. Характеристическое излучение рентгеновской трубки, будучи рассеянным, добавляет в регистрируемый спектр дополнительные линии.

В экспериментально наблюдаемом спектре в результате действия ряда факторов (конечный объем взаимодействия излучения с кристаллом-анализатором, отступления структуры кристалла от идеальной, погрешности геометрии установки, тепловые колебания атомов) форма линий характеристического спектра получается «размытой». Светосила прибора в конечном итоге определяет предел обнаружения в РФА, что для большинства практических применений представляется наиболее важным, поэтому в серийных рентгенофлуоресцентных спектрометрах обычно используют схемы с большей светосилой (например, с коллиматором Соллера) в ущерб спектральному разрешению. По этой причине разрешение серийных приборов в области К-линий переходных элементов составляет обычно 10 – 20 эВ. Так как естественная ширина линий ХРИ обычно не превышает 2 эВ, наблюдаемый контур характеристических линий практически представляет собой аппаратную функцию спектрометра. Таким образом, для получения модели регистрируемого спектра ХРИ пробы и фоновая составляющая «пропускаются» через аппаратную функцию. Для учета особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями измерительной аппаратуры и особенностей регистрации вторичных спектров предложен подход, основанный на подборе аппаратной функции, наиболее точно описывающей профили регистрируемых линий, а также добавлении в модель «виртуальных» проб из элементов присутствующих в деталях прибора. В качестве аппаратной функции используется линейная комбинация функции Гаусса и Лоренца

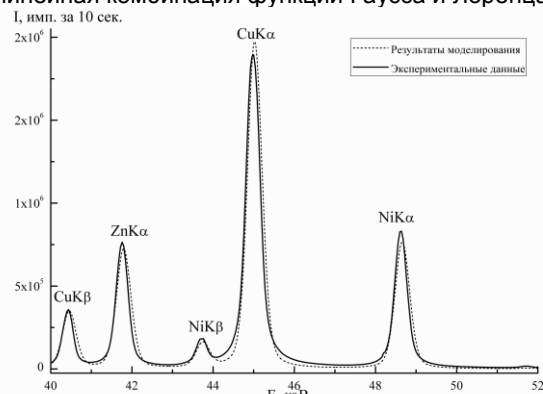


Рис. 2. Спектр пробы МНЦ 15–20 (комплект М 38, ГСО 2079-81-2083-81, образец № 385), трубка с Rh анодом, $U = 40$ кВ, кристалл-анализатор LiF(200), аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3. Сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных.

Экспериментальную проверку достоверности построенной модели проводили с использованием рентгеновского спектрометра с дисперсией по длинам волн VRA-33 (Карл Цейс, Германия) и набором кристаллов-анализаторов: LiF, PET, графит и др. В качестве образцов использованы растворы и сплавы известных составов. Результаты сравнения расчетов, проведенных с исполь-

зованием построенной модели, с экспериментальными данными для части спектра стандартизованного образца ГСО 2079-81-2083-81 в составе Cu 61,44%, Ni 15,89%, Zn 21,38%, Fe 0,72%, Pb 0,015%, Mn 0,14%, Bi 0,0021%, Si 0,041 % представлены на рис. 2.

Заключение

Разработана количественная модель возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции в конденсированных средах полихроматическим рентгеновским излучением рентгеновской трубки. В модели учтены следующие факторы: а) специфика формирования и спектральное распределение первичного излучения; б) эффекты рассеяния и поглощения первичного и флуоресцентного излучения в веществе и элементах измерительной установки; в) эффекты вторичной флуоресценции. Осуществлён учёт условий проведения измерений и влияния измерительного оборудования на регистрируемый сигнал.

Проведена экспериментальная проверка возможностей применения разработанной модели для количественного описания рентгеновских спектров. Установлено, что предложенная модель позволяет проводить оценку распределения интенсивностей флуоресцентного и фонового излучений для различных конденсированных сред. Использование построенной математической модели на этапе разработки методики проведения количественного рентгенофлуоресцент-

ного анализа вещества позволяет оптимизировать процесс определения условий проведения измерений.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № 1416), а также Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Калужской области (проект № 14-42-03062).

Список литературы

1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1984. 227 с.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1994. 263 с.
3. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 240 с.
4. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа: Методические рекомендации. Под ред. Н.И. Комяка. Л.: ЛНПО "Буревестник", 1982. Вып.3. 101 с.
5. Burhop E.H.S. // J. Phys. Radium. 1955. V. 625. № 16.
6. Johnson, Jr., G.G., White E.W. X-Ray Emission Wavelengths and Kev Tables for Nondiffractive Analysis, ASTM DS 46, American Society for Testing and Materials.
7. Романов А.В., Степович М.А., Филиппов М.Н. Разработка и компьютерная реализация модели процесса генерации спектров вторичной флуоресценции конденсированного вещества. Успехи прикладной физики, 2013. Т.1. № 5. С. 554–558.

MODELING OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTRUMS

A.V. Romanov, M.A. Stepovich
Tsiolkovsky Kaluga State University, Russian Federation,
St. Rasin str., 26, Kaluga, Lexus_Sad@mail.ru, m.stepovich@mail.ru

The account of a priori information about the physical and chemical characteristics of the object of analysis of the interaction of X-radiation with matter and parameters of the measuring equipment at the stage of development of a methodology to reduce the time to develop the techniques in quantitative XRF matter of arbitrary composition, greatly simplify the solution of choice for a range of areas of measurement, to reduce during the experiment and increase useful information

Determination of the optimal conditions of measurements carried out on the basis of mathematical modeling. Using a model makes it possible to simplify the development phase of the measurement procedure in X-ray fluorescence analysis due: the preliminary computational experiments to determine the position of the lines of the characteristic X-rays, they overlap; imputation of the distribution of the primary X-ray positions and the jump of the absorption of radiation as a separate element, and the material as a whole; preliminary assessment of the intensity distribution of the secondary radiation. This allows you to determine the point of measurement of the characteristic X-ray lines and background radiation, voltage and current in the X-ray tube, a set of analyzer crystal, the registration of secondary radiation rays to measure with the required precision. It was shown, that the built model can be successfully used by development of procedures for analysis of single samples.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТРАЖЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ШЕРОХОВАТОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

А.А. Рыжевич¹⁾, С.В. Солоневич¹⁾, Т.А. Железнякова²⁾, В.А. Базылевич²⁾

¹⁾Институт физики НАН Беларуси,

пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь, tol@dragon.bas-net.by

²⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

Изучены закономерности диффузного отражения лазерного излучения шероховатой металлической поверхностью при различных состояниях поляризации падающего лазерного светового пучка и направлениях ориентации технологических бороздок на исследуемом образце. Определен диапазон оптимальных углов падения для создания профилометрических устройств, основанных на измерении локального угла отражения. Предложены методы нахождения оптической оси диффузно отраженного шероховатой металлической поверхностью лазерного пучка.

Введение

В настоящее время лазеры широко используются в науке, технике и в различных производственных процессах. Лазерное излучение представляет собой инструмент, пригодный как для непосредственного воздействия на органические и неорганические материалы, так и для дистанционного исследования свойств и параметров различных объектов.

Одним из направлений использования лазерного излучения в диагностике является профилометрия. В связи с тем, что лазерное излучение обладает высокой степенью когерентности, при работе с ним необходимо учитывать особенности отражения от исследуемых поверхностей. Металлы являются одним из самых распространенных материалов в современной технологии, но закономерности отражения лазерного излучения в большинстве случаев детально исследовались только при его взаимодействии с весьма гладкими (отполированными до оптической чистоты) металлическими поверхностями. Для решения различных технических задач такое высокое качество поверхности не обязательно, тем не менее, даже детали с грубо обработанной, шероховатой поверхностью зачастую нуждаются в контроле их формы и степени изношенности. Задачей настоящего исследования было выявить закономерности отражения видимого лазерного излучения от шероховатых металлических поверхностей при различных состояниях его поляризации и углах падения.

Влияние состояния поляризации на отражение света от шероховатой металлической поверхности

С помощью простой гониометрической установки, принципиальная схема которой показана на рис. 1, нами были зарегистрированы распределения интенсивности в поперечном сечении лазерного пучка, отраженного плоской шероховатой поверхностью нержавеющей стали 12Х18Н10Т, при различных углах падения лазерного пучка на поверхность (угол измерялся в градусах) при двух различных ориентациях бороздок на поверхности металла относительно плоскости падения света и при двух ориентациях плоскости поляризации лазерного излучения, падающего на

образец – параллельной (E_{\parallel}) и перпендикулярной (E_{\perp}) плоскости падения.

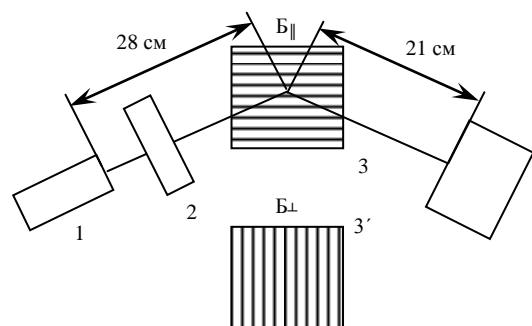


Рис. 1. Схема установки для исследования отражения света грубо обработанной металлической поверхностью: 1 – He-Ne лазер, 2 – attenuатор, 3 – образец с бороздками, параллельными плоскости падения, 3' – образец с бороздками, перпендикулярными плоскости падения, 4 – CCD-камера.

По этим распределениям мы построили зависимости диаметра диффузно отраженного пучка на полувысоте (рис. 2а) и его максимальной амплитуды интенсивности (рис. 2б) от угла падения.

На вид распределения интенсивности отраженного излучения большое влияние оказывает не только ориентация плоскости поляризации, но и наличие выделенных направлений в положении микронеровностей на металлической поверхности. Поскольку металлические листы во многих случаях изготавливаются прокатным методом, на них практически всегда имеются полосы и бороздки, направленные вдоль направления движения металлического листа. При наличии таких бороздок на поверхности свет сильнее рассеивается в стороны, перпендикулярные направлению бороздок.

Зарегистрированные распределения интенсивности при разных углах падения α показывают, что существуют оптимальные для создания профилометрических устройств углы падения, при которых диаметр отраженного пучка минимальный, а пиковое значение интенсивности максимальное.

С одной стороны, в целях повышения точности измерения отклонения поверхности объекта от образующей прямой желательнее делать угол

падения света на объект как можно более острым.

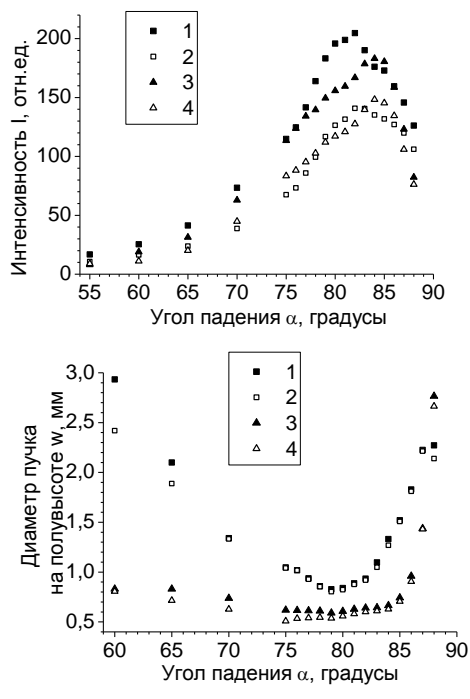


Рис. 2. Зависимости от угла отражения при различных ориентациях бороздок и электрического вектора относительно плоскости падения: а – диаметра пучка на полувысоте, б – амплитуды интенсивности (ориентации бороздок и электрического вектора относительно плоскости падения: 1 – B_{\perp}, E_{\perp} ; 2 – B_{\perp}, E_{\parallel} ; 3 – B_{\parallel}, E_{\perp} ; 4 – $B_{\parallel}, E_{\parallel}$).

Дело в том, что чем больше угол падения, тем больший участок поверхности объекта освещается, а это уменьшает разрешение при определении волнистости. С другой стороны, при малых углах падения точность определения направления отраженного пучка существенно уменьшается из-за увеличения диаметра отраженного пучка и уменьшения его пиковой интенсивности. Из рис. 2 понятно, что вне зависимости от направления бороздок и ориентации наиболее приемлемые для определения направления отраженного света углы падения для данного образца лежат в диапазоне от 79 до 84 градусов, причем параллельная ориентация бороздок относительно плоскости падения обеспечивает более высокую точность по сравнению с перпендикулярной.

При использовании неполяризованного излучения зависимости диаметра и пиковой интенсивности отраженного пучка от угла падения имеют вид, аналогичный зависимостям на рис. 2. Т.е. для неполяризованного излучения также существуют оптимальные с точки зрения создания профилометрических устройств углы падения светового пучка.

Как и в случае плоских металлических поверхностей, наличие выделенных направлений в положении микронеровностей на цилиндрических поверхностях оказывает большое влияние на вид распределения интенсивности диффузно отраженного излучения (рис. 3). Рассеивание от технологических бороздок дополнительно усложняет

картину, возникающую при отражении наклонно падающего на цилиндрическую поверхность излучения.

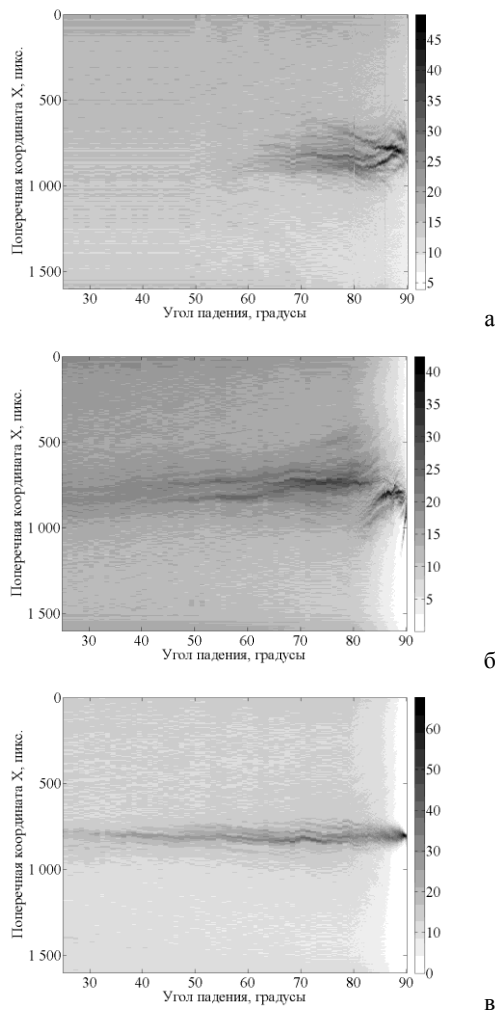


Рис. 3. Усредненная по нескольким строкам зависимость интенсивности в отраженном пучке от угла падения; бороздки: а – перпендикулярны, б – параллельны оси объекта, в – отсутствуют.

В зависимости от направления бороздок наиболее приемлемые для определения отклонений поверхности цилиндрического объекта от направляющей по направлению пучка отраженного света углы падения лежат в диапазоне 72 - 79 градусов (бороздки перпендикулярны оси объекта) и 58 - 65 градусов (бороздки параллельны оси объекта), причем параллельная ориентация бороздок относительно оси объекта обеспечивает более высокую точность по сравнению с перпендикулярной.

Методы нахождения оптической оси диффузно отраженного лазерного пучка

Нами было предложено и реализовано три метода нахождения оптической оси пучка, диффузно отраженного шероховатой металлической поверхностью. Для нахождения оптической оси пучка на определенном расстоянии от отражающей поверхности можно произвести аппроксимацию распределения интенсивности светового

поля в поперечном сечении пучка, например, с помощью встроенных инструментов программного пакета Origin 8.0. Отчёт программы о результатах аппроксимации содержит средние значения всех коэффициентов в аппроксимирующей функции, стандартные ошибки этих величин, а также сведения о пригодности полученной функции для описания этих конкретных данных. Однако такая процедура требует значительных затрат времени, неприемлемых для определения положения оси отраженного пучка в реальном режиме времени. Это обстоятельство стало поводом для поиска более быстрых методов определения местоположения оси диффузно отраженного пучка. Вторым методом – последовательная аппроксимация одномерными функциями Гаусса построчных и постолбцовых сумм значений интенсивности в зарегистрированной матрице распределения интенсивности, из которых определяются координаты центра распределения, соответствующего положению оси пучка в данном поперечном сечении. При реализации такого метода почти полностью теряется информация о геометрических размерах пучка, его амплитуде, однако скорость реализации второго метода гораздо выше, чем первого. Третий метод определения положения оси диффузно отраженного светового пучка аналогичен методу определения центра масс плоской фигуры: $x_c = \sum(x_j I_j) / \sum I_j$, $y_c = \sum(y_k I_k) / \sum I_k$, где x_j – x -координата столбца, y_k – y -координата строки, $I_j = \sum_{k=1}^m I_{jk}$ – сумма значений в j -ой строке

матрицы данных; $I_k = \sum_{j=1}^n I_{jk}$ – сумма значений в

k -ом столбце матрицы данных, $j = 1..n$, $k = 1..m$; $n \times m$ – разрешение ПЗС-матрицы в используемой камере. Эксперименты показали, что при использовании последнего метода для повышения его точности целесообразно производить обнуление значений интенсивности, незначительно отличающихся от уровня шума. Особенно это важно, если общая площадь освещенных пикселей намного меньше площади неосвещенных пикселей на зарегистрированном кадре.

Заключение

При отражении светового пучка грубо обработанными плоскими и цилиндрическими металли-

ческими поверхностями существуют оптимальные углы, обеспечивающие минимальный диаметр отраженного пучка и наибольшее пиковое значение интенсивности в его поперечном сечении. Данную закономерность целесообразно использовать при создании профилометрических устройств для контроля качества приближенно плоских шероховатых металлических поверхностей. При этом линейно поляризованное излучение с электрическим вектором, перпендикулярным плоскости падения, и параллельная относительно плоскости падения света ориентация технологических бороздок на прокатных изделиях обеспечивают большую точность при измерении отклонения поверхности объекта от прямолинейной образующей.

Анализируя распределения интенсивности в поперечных сечениях диффузно отраженного пучка, можно достаточно точно определить положение его оптической оси. Для определения положения оси диффузно отраженного пучка, интенсивности в центре поперечного сечения пучка и характерных размеров пучка может быть использована аппроксимация интенсивности двумерной функцией Гаусса, например с помощью встроенных инструментов программы Origin 8.0. Такой метод может быть использован даже тогда, когда ось пучка выходит за границы чувствительного элемента CCD-камеры. Аппроксимация интенсивности пучка двумерной функцией Гаусса является очень информативным методом, однако требует значительных затрат времени. Более быстрым методом является аппроксимация распределения интенсивности одномерными функциями Гаусса. Для интерактивного определения положения центра отраженного пучка целесообразно также использовать метод поиска центра интенсивностей, аналогичный методу поиска центра масс плоской фигуры. Результаты использования всех трех методов близки друг к другу, поэтому выбор одного из них для работы определяется требованиями к скорости и информативности метода. Все указанные методы могут применяться в сканирующей профилометрии для определения отклонения плоских шероховатых металлических поверхностей от прямолинейной образующей.

REGULARITIES OF THE LASER RADIATION REFLECTION BY A ROUGH METAL SURFACE

A.A. Ryzhevich¹), S.V. Solonevich¹), T. A. Zheleznyakova²), V.A. Bazylevich²)

¹Institute of Physics of NAS of Belarus,

68 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus, tol@dragon.bas-net.by

²Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220030, Belarus

We studied regularities of the laser radiation reflection by a rough metal surface at various states of the polarization of the incident laser light beam and at different directions of orientation processing grooves on the metal sample. We determined the range of optimal angles of incidence to create profilometry devices based on the measurement of the local angle of reflection. We proposed three methods for finding the optical axis of the laser beam, that is diffusely reflected by a rough metal surface.

NEUTRON IRRADIATION EFFECTS ON SPARK PLASMA SINTERED BORON CARBIDE

Bulent Buyuk¹⁾, Meral Cengiz⁴⁾, A. Beril Tugrul¹⁾, S. Cagri Ozer²⁾,
S.B. Lastovski³⁾, Onuralp Yucel²⁾, Gultekin Goller²⁾, Filiz C. Sahin²⁾

¹⁾*Istanbul Technical University, Energy Institute, Nuclear Researches Division, Ayazaga Campus, 34469, Sariyer, Istanbul, Turkey, buyukbu@itu.edu.tr, ertudemir@itu.edu.tr, beril@itu.edu.tr*

²⁾*Istanbul Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Ayazaga Campus, 34469, Sariyer, Istanbul, Turkey, meralcengiz@yahoo.com, salihcagrioz@anadolu.edu.tr, yucel@itu.edu.tr, goller@itu.edu.tr, cinar@itu.edu.tr*

³⁾*SSPA, Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220000, Belarus, lastov@ifftp.bas-net.by*

In this study, spark plasma sintered boron carbide (B₄C) was examined against neutrons. The specimens were irradiated by reactor neutrons (include both thermal and fast neutrons) up to fluence of $1.37 \times 10^{21} \text{ n}\cdot\text{m}^{-2}$. Thermal and fast neutrons cause swelling by different interactions with boron (¹⁰B) atoms in the related materials. X-Ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscopy (SEM) images were investigated for initial and irradiated samples. In addition, lattice parameters and unit cell volumes were calculated for the samples. The swelling percentages were calculated to be within a range of 0.49-3.80 % (average 1.70 %) for the outer surface of the materials for applied neutron irradiation doses.

Introduction

Boron carbide (B₄C) is extremely important material for nuclear technology because of its advanced properties such as high hardness, high melting point, low density and high thermal neutron capture cross-section [1, 2]. Boron carbide is widely used in fission reactors as control rods and have potential to be used in fusion reactors [2-4]. Since boron carbide and regarding materials are commonly used in nuclear applications, radiation effects on boron carbide is one of the most important subjects that has to be clearly understood. Therefore, there are remarkable studies on irradiation effects on boron carbide and related materials in the literature [3-5].

Spark plasma sintering (SPS) technique is a relatively new process that enables high heating rate, low sintering temperature which prevents grain coarsening during sintering since all of the sintering process takes place within minutes rather than hours or days compared to other sintering methods.

Either thermal neutrons ($E < 0.025 \text{ eV}$) or fast neutrons ($E > 0.1 \text{ MeV}$) affect the structure of the materials; in the central thimble or the reactor. Thermal neutrons mostly have inelastic interaction (n, α) with the ¹⁰B atoms which have reasonably high neutron absorption cross-section (3855 barns) [25], in B₄C-Al composites. The remaining helium causes the swelling for boron related materials [6-8]. On the other hand elastic collisions are leading to fast neutrons and material-atoms interactions. Fast neutrons can cause displacement of lattice atoms from their original places which cause swelling with change in the lattice parameters and cell volumes of the materials [9].

In this work, the reactor neutrons irradiation effects on the spark plasma sintered monolithic boron carbide (B₄C) were investigated. The effects of reactor neutrons on the structure of boron carbide were evaluated.

X-Ray Diffraction (XRD) and SEM (Scanning Electron Microscopy) were carried out for initial and irradiated boron carbide-aluminum composites. The phase composition of the samples was carried out by XRD where the surface morphology was analyzed by

means of SEM. The structure features of boron carbide were carried out. The lattice parameters of crystalline and unit cell volumes were investigated for B₄C for initial and reactor neutrons irradiated samples.

Experimental

Boron carbide-aluminum composites were produced by spark plasma sintering technique. Commercial HS grade B₄C powders from H.C. Starck Co., with an average particle size of 0.7 μm (99.5% purity) were used to produce B₄C composites. Samples having 50x50 mm cross section and 5mm height for B₄C composites were sintered in SPS and their behaviors under reactor neutrons were analyzed for these dimensions for the first time in literature.

The samples were sintered by using the SPS apparatus (SPS-7.40MK-VII, SPS Syntex Inc.). After initial pressure of 10 MPa was applied manually for compaction before sintering, 100°C/min heating rate was used with 40 MPa of applied pressure from room temperature to sintering. An optical pyrometer was used for measuring the temperature from the outer side of the die. All of the samples were subjected to 4 minute soaking time. Whole process was carried out in vacuum and shrinkage, displacement, temperature, vacuum, current, and voltage for every 5 seconds were recorded. At the end of the process, sintered B₄C was obtained. Before irradiation, sintered samples were sand blasted and cut into required pieces so as to determine their density values by Archimedes principle.

Samples were irradiated in the central thimble of Istanbul Technical University TRIGA Mark-II Research Reactor with a power of 160 kW. A spectrum of neutron fluxes at different energies (up to 10 MeV) which include thermal ($E < 0.025 \text{ eV}$) and fast ($E > 0.1 \text{ MeV}$) neutrons in the central thimble of the reactor [10]. The average total neutron flux was $6.34 \cdot 10^{16} \text{ n}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. The samples were irradiated to total neutron (both thermal and fast neutrons) fluences up to $1.37 \times 10^{21} \text{ n}\cdot\text{m}^{-2}$. However, the main subject which we focused on was the swelling of the materials after neutron irradiation. The swelling effect of neutrons

comes from both thermal and fast neutrons which have some different interaction mechanisms on boron atoms [6, 11].

Results and Discussion

SEM analysis of initial and irradiated samples were figured out and compared with each other. SEM images of the initial and neutron irradiated samples were given in Fig. 1.

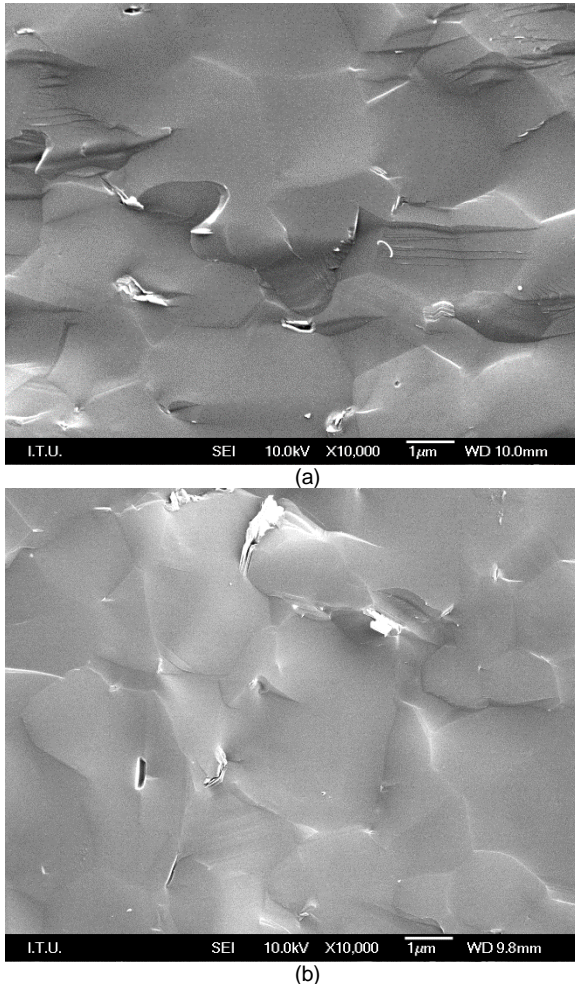


Fig. 1. SEM images of initial (a) and irradiated by $1.37 \times 10^{21} \text{ n.m}^{-2}$ neutron fluence (b) of B_4C .

From the Fig. 1, it could be said that no significant change on the boron carbide due to applied neutron fluences. In addition XRD-patterns were analyzed for spark plasma sintered boron carbide as initial and after irradiated by reactor neutrons. The phase composition of the irradiated samples were compared with initial ones and given in Fig. 2.

There was no new phase composition which could be related with the applied neutron irradiations. However, little peak shifts were observed which were caused by irradiation for boron carbide. Therefore d spacing values between the planes were increased with neutron irradiation of the samples. The lattice parameters and unit cell volumes were carried out by using hexagonal structure as a reference [7, 12] and obtained results were given in Table 1.

The lattice parameter-neutron fluence graphs were drawn for B_4C phase of the materials by using

the values in Table 1 and graphs were shown in Fig. 3.

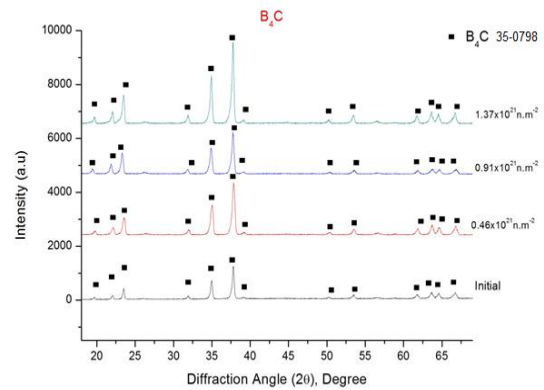


Fig. 2. XRD patterns of initial and neutron irradiated boron carbide.

Table 1. The lattice parameters and unit cell volumes of boron carbide for initial and irradiated samples.

| Neutron Fluence (10^{21} n.m^{-2}) | The Lattice Parameters (Å°) | | Cell Volume (Å^3) | Swelling (%) |
|--|---|---------|------------------------------|--------------|
| | a | c | | |
| 0 | 5.6045 | 12.0002 | 326.4375 | - |
| 0.46 | 5.6001 | 12.0786 | 328.0473 | 0.4931 |
| 0.91 | 5.5957 | 12.4959 | 338.8431 | 3.8003 |
| 1.37 | 5.6090 | 12.0789 | 329.1017 | 0.8161 |

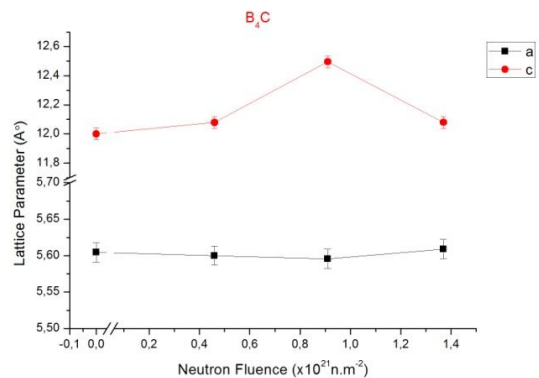


Fig. 3. The lattice parameters of the initial and neutron irradiated boron carbide.

From Fig. 3, it could be seen the lattice parameter a , doesn't change meaningfully with the neutron irradiation for boron carbide. On the other hand the lattice parameter c slightly increases with increasing neutron fluence. The propagated relative errors were calculated in a range of 0.4-0.7 percentage. Furthermore, the lattice parameters were calculated from surface of the irradiated samples. Cell volume graphs of the samples were drawn against irradiation fluences and given in Figure 4.

The swelling percentages of spark plasma sintered boron carbide were obtained to be in the range of 0.49-3.80. Although there were differences in production and irradiation conditions, it could be said that our results were compatible with the literature

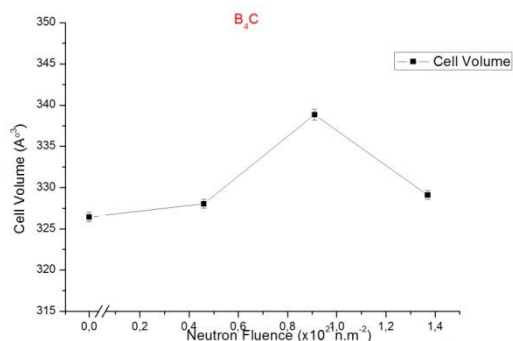


Fig. 4. The cell volumes of B₄C for boron carbide.

[9]. In addition, the swelling was one of the important parameters for B₄C which is essential for nuclear applications. There were some researches and new equipment for the reactor materials such as swelling resistant control rods for the nuclear reactors and applications [13].

Conclusions

Spark plasma sintered boron carbide for the first time were produced having 50x50x5 mm³ dimensions were investigated under reactor neutrons up to 1.37x10²¹ n.m⁻² fluence. No new phase formation, or phase transition could be observed which could be related with the neutron irradiation. In addition, there wasn't significant change on lattice parameter *a* due to neutron irradiation. However, the lattice parameter *c* and cell volumes of the samples were increased with neutron irradiation. Swelling was observed in boron carbide structure which is caused by both thermal and fast neutrons. The average swelling percentage was obtained as 1.70 %. The differences maybe caused from the irradiation position in the central thimble of the reactor.

Further researches need to make theoretical calculation and partition of the thermal and fast neutron irradiation effects on the whole material by including burn up (depletion of ¹⁰B in time) parameter. In con-

clusion, an experimental study was realized on spark plasma sintered boron carbide-aluminum composites which could be used in fission reactors (as control rods) and waste disposal applications and also for possible uses in fusion reactors.

Acknowledgements

We express our gratitude to TUBITAK for financially supporting us by 213M163 coded Project.

References

1. Thevenot F., *Key Eng. // Mater.* 1991. V. 56-57. P. 59.
2. Kitamura J., Usuba S., Kakudate Y., et al // *Diam. and Relat. Mater.* 2003. V. 12. P. 1891.
3. Pilladi T. R., Panneerselvam G., Antonysamy S., Ganesan V. // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P.3723.
4. Simeone D., Mallet C., Dubuisson P., Baldinozzi G., Gervais C., Maquet J. // *J. of Nucl. Mater.* 2000. V. 277. P.1.
5. Maruyama T., Onose S., Kaito T., Horiuchi H. // *J. of Nucl. Sci. and Technol.* 1997. V. 34. P. 1006.
6. Monterrosa A., Iyengar A., Huynh A., Madaan C. // *Rep. UCBTH-12-007.* 2012.
7. Kharisov B.I., Kharissova O. V., Mendez U.O. *Radiation Synthesis of Materials and Composites*, CRC Press, Florida, 2013.
8. Mohnaty R.M., K. Balasubramanian, S.K. Seshadri R.M. *Evolution of Crystallographic Structures and Phases in Micro-pyretically Formed Boron Rich Boron Carbide –a New Material System in: C.Sikalidis(Ed) Advances in Ceramics*, Intech, 2011.
9. Zinkle S.J., Kinoshita C. // *J. of Nucl. Mater.* 1997. V. 251. P. 200.
10. Gebhardt O., Gavillet D. // *J. of Nucl. Mater.* 2000. V. 279. P. 368.
11. Kwon, J. and Motta, A. T., "Role of Radiation in BWR Core Shroud Cracking, in: *Reactor Dosimetry*, ASTM STP 1398, in: J. G. Williams, D. W. Vehar, F. H. Ruddy and D. M. Gilliam, (Eds.), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. 2001. P. 607-616.
12. Tucker C.W., Jr., Senio P. // *Acta Crystallogr.* 1955. V. 8. P. 371.
13. IAEA-TecDoc-813, *Advances in control assembly materials for water reactors*, ISSN 1011-4289, IAEA, Vienna, 1995.

RADIATION ASSISTED THERMONUCLEAR BURN WAVE DYNAMICS IN HEAVY ION FAST IGNITION OF CYLINDRICAL DT FUEL TARGET

Shafiq-ur-Rehman¹⁾, R. Kouser¹⁾, R. Tariq Nazir¹⁾, Z. Manzoor¹⁾,
G. Tasneem¹⁾, N. Jehan¹⁾, M.H. Nasim^{1,2)} and M. Salahuddin²⁾

¹⁾Department of Physics and Applied Mathematics,
Pakistan Institute of Engineering and Applied science,
Nilore, Islamabad, 45650, Pakistan

²⁾ Pakistan Atomic Energy Commission, P. O. Box. 1114, Islamabad, 44000, Pakistan

Dynamics of thermonuclear burn wave propagation assisted by thermal radiation precursor in a heavy ion fast ignition of cylindrical deuterium-tritium (DT) fuel target are studied by two dimensional radiation hydrodynamic simulations using Multi-2D code. Thermal radiations, as they propagate ahead of the burn wave, suffer multiple reflections and preheat the fuel, are found to play a vital role in burn wave dynamics. After fuel ignition, the burn wave propagates in a steady state manner for some time. Multiple reflection and absorption of radiation at the fuel-tamper interface, fuel ablation and radial implosion driven by ablative shock and fast fusion rates on the fuel axis, at relatively later times, result into filamentary wave front. Strong pressure gradients are developed and sausage like structures behind the front are appeared. The situation leads to relatively reduced and non-uniform radial fuel burning and burn wave propagation. The fuel burning due to DD reaction is also taken into account and overall fusion energy and fusion power density, due to DT and DD reactions, during the burn wave propagation are determined as a function of time.

Introduction

Fast ignition (FI) inertial fusion is a varied concept of standard central ignition by converging shock wave and it involves the separation of DT fuel compression and ignition phases. Small part of the fuel compressed by long range heavy ion beams or conventional long pulse lasers is ignited in a short time by separate powerful heavy ions or lasers pulse. Thermonuclear burn initiated in that part of the fuel is supposed to propagate as a burn wave throughout the precompressed fuel [1, 2]. While studies using short pulse laser beam ignition involve complicated processes of laser hole boring to access the compressed fuel density [3, 4], laser energy coupling at critical density and stable transport to ignition spot through fast electron beams [5, 6], realization of the concept using heavy ion beams, is comparatively simple and has been given much interest in the recent years [7, 8].

To realize the FI concept using heavy ion beams, the cylindrical fuel configuration is a natural choice due to long range of these ions in matter. Analytical as well as computational studies have been performed for FI with heavy ion beams in cylindrical targets under specific conditions [9-11]. Recently, propagation of thermonuclear burn wave in a pre-compressed cylindrical DT target ignited by heavy ion beam pulse has been studied [12]. However, the study mostly emphasizes the burn wave dynamics shortly after the driver energy deposition in the fuel and does not take into account precisely the role of thermal radiation in burn wave propagation dynamics, in particular, those which occur at and around the front of burn wave.

Here we explore in somewhat more detail the role of thermal radiation that they play in dynamics of thermonuclear burn wave propagation in the present scenarios. Furthermore, the formation of on axis filamentary wave front with high thermodynamic properties (i.e. high density, temperature and pressure etc.) and, in particular, the sausage like structures due to strong pressure gradients at and behind the filamentary front observed to appear at relatively later times are explained. Formation of these structures

results into higher, on axis, burn rates but reduced and non-uniform radial burning of the DT fuel.

We performed two dimensional (2D) radiation hydrodynamic simulations for ignition and burn wave propagation dynamics in a pre-compressed DT-gold (DT fuel surrounded by gold tamper) cylindrical configuration by using Multi-2D code [13]. It is assumed that the configuration is uniformly compressed with $\rho_{DT} = 100\text{g/cm}^3$ and $R_{DT} = 50\mu\text{m}$ which corresponds to inertially confined fusion criteria $(\rho R)_{DT} = 0.5\text{g/cm}^2$, the value suitable enough for the burn wave to be set after ignition [12]. The density of the pre-compressed gold is taken as $\rho_{Au} = 400\text{g/cm}^3$. As it will be explained in the next section, the high density tamper in this configuration plays two major roles, i.e. to increase the confinement time thereby allowing more DT fuel to burn before being expanded to low $(\rho R)_{DT}$ values and most importantly the thermal radiation chamber which ultimately leads to radiative preheating and ablation driven radial fuel implosions. To perform simulations, the DT fuel cylinder is ignited at one end by depositing 400 kJ energy of heavy ions pulse with focal radius equal to radius of the fuel, $50\mu\text{m}$, and energy deposition range of 6g/cm^2 . The ion pulse deposits its energy in the fuel according to the Braggs law i.e., energy deposition peaks at the end of the range. For thermodynamic and radiative properties of the DT fuel and gold tamper, tabulated EOS and opacity data are used. To calculate the EOS data table, quotidian equation of state (QEOS) model [14] has been used. For calculations of opacity data the code OPAQS, developed based on quantum statistical model, has been used. The details of OPAQS and calculated opacity data are presented in a separate manuscript [15].

Role of thermal radiation precursor

In present configuration of pre-compressed DT fuel surrounded by high Z gold tamper, the fuel when ignited by heavy ions pulse, releases thermonuclear energy that is deposited in the vicinity of burning area by thermal conduction, thermonuclear reaction product charged particles or radiation transport. The tamper in contact with hot multi-keV thermonuclear ma-

material is heated to high temperatures and therefore, becomes a secondary source of soft x-rays radiation. Soft x-ray radiations are also emitted by small portion of the fuel pushed to high density by pressure shock from burning area. When the intensity of soft x-ray radiation is increased to high values, they are transported into the DT fuel as precursor radiation and heat the fuel ahead of the burning area.

These radiations enter into and propagate along the fuel material according to basic principles of physical optics, i.e. those entering obliquely from higher density regions to lower ones will be refracted away from the normal and vice-versa and those entering normally will follow the same path etc. Similarly, those which are incident on a surface at some angle might suffer some absorption and also reflection at an angle equal to or greater than the incident angle. Therefore, they suffer some absorption into fuel or tamper and multiple reflections along fuel-tamper interface and fuel axis and thus, preheat the fuel and play a vital role in the dynamics of burn wave propagation. The pre-heated fuel temperatures and $(\rho R)_{DT}$ conditions ahead of the burning area are such that they set a burn wave which propagates into the fuel with precursor radiation always ahead of that wave down to the fuel length. Normally, when a material is heated by an energy source, e.g. thermal radiation, the ionization or radiative heat front initially propagates ahead and leads the shock wave until energy from the source starts decreasing where shock wave reaches the ionization front and then ultimately over takes it [16]. However, the situation in the present case is different as a matter of the fact that burning of the DT fuel takes place continuously and acts as strong source of energy all over the time. Therefore, radiative heat wave always moves ahead of the burn wave shock and preheats the fuel.

Filamentary wave front and sausage like structures

As long as reflection angles of precursor radiation along fuel-tamper interface and fuel axis are not so large that they propagate almost uniformly ahead of the burn wave, they pre-heat it to near ignition temperatures and a steady state burning of the thermonuclear fuel takes place, as shown in Fig. 1(a-d) at time 0.98 ns. The peak ion temperatures, Fig. 1(a), rise to 130 keV. The higher ion temperatures are due to local deposition of α energy. The peak radiation temperatures are found on fuel-tamper interface at a specific location due to radiation incident and absorption at preferred refraction angles and re-emitted soft x-ray radiation from tamper.

Radiations propagate into the fuel and heat it to 8-10 keV temperatures. The peak fuel density at the shock front rises to 230 g/cm³, Fig.1(c), and reduces to 20g/cm³ in the burning area due to thermonuclear reactions. The power density due to thermonuclear fusion peaks at fuel axis and burn wave gradually extends to fuel surface in radial direction thereby making a bow like wave front, Fig. 1(d). Fig. 1(e) shows the distribution of pressure which peaks to 15 Tbar at the wave front. Similarly, Fig. 1(f&g) show the radial and axial component of the burn wave velocity. The increase in density and therefore, thermonuclear burn can clearly be understood by looking

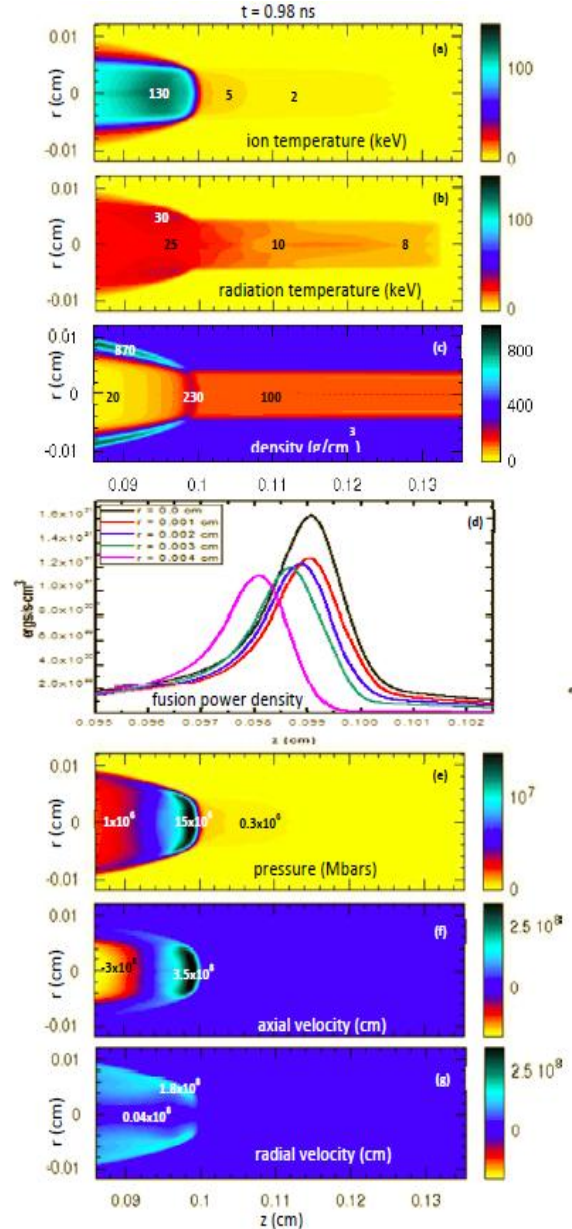


Fig. 1. Distribution of (a) ion temperature, (b) radiation temperature, (c) fuel density, (d) fusion power density, (e) pressure, (f) axial velocity and (g) radial velocity at time $t = 0.98$ ns.

at the velocity contours. However, an interesting situation occurs at relatively later times when soft X-ray emission from gold tamper also contributes and reflection angles from fuel axis become relatively large, the radiation field along the fuel-tamper interface moves ahead of one at fuel axis. Outer layer of the fuel heats up while inner remains cool and therefore, ablates off with higher radial velocities thereby producing an ablative radial implosion of the fuel.

The on axis fuel density increases that helps to increase the fuel burn rate and hence the release of large fusion energy thus generating a filamentary structure of the wave front. The so generated large pressures push the fuel with higher axial velocities to even higher densities ahead of the burn wave filament. The whole scenario can be easily understood from Fig. 2(a-g) at time 1.05 ns.

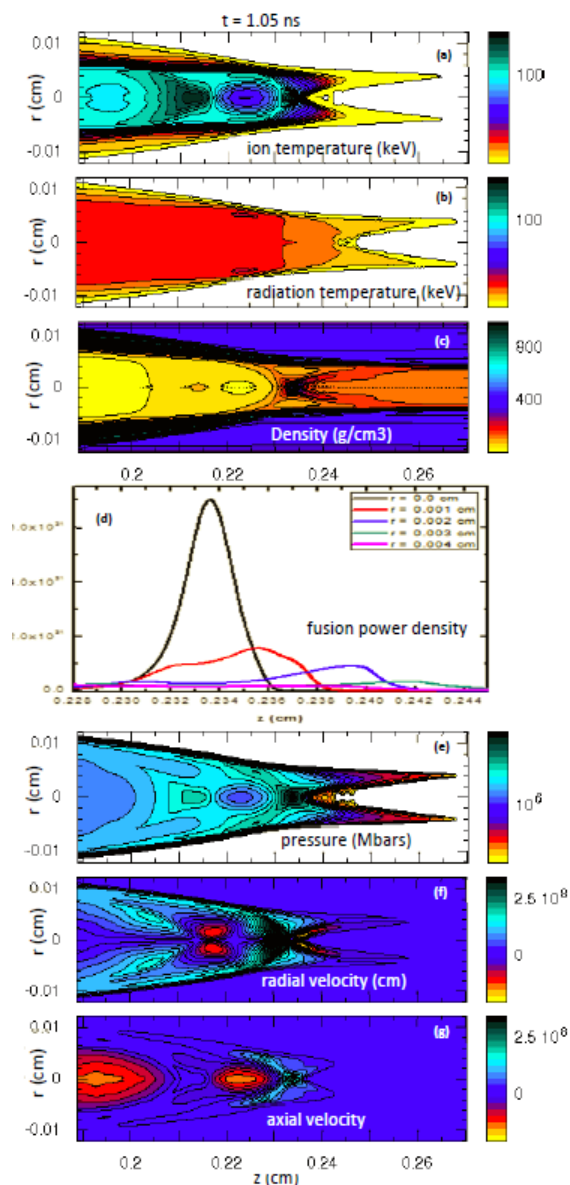


Fig. 2. Distribution of (a) ion temperature, (b) radiation temperature, (c) fuel density, (d) fusion power density, (e) pressure, (f) radial velocity and (g) axial velocity at time $t = 1.05$ ns.

The actual dynamics as explained earlier and shown in Fig. 1(a-g) are also accompanied this scenario behind the filamentary front at $z = 0.213$ cm. The whole situation involves strong pressure gradients that help to develop the sausage like structures behind the filamentary wave front, as shown in Fig. 2(e). The role of precursor radiation, in particular, the processes of radiative fuel ablation and ablatively driven radial implosions in the burn wave dynamics, which are not precisely discovered in the previous studies [12], are clearly demonstrated in the present study. The dynamics of the burn wave propagation keep continuing forward in the similar way until radiation field along the fuel axis also increases. Formation of such structures around the burn wave front although results into higher on axis fuel burn

rates but are responsible for the reduced and non-uniform radial burning of the DT fuel, Fig. 2(d).

Since the fuel temperatures are sufficiently high at which DD fusion reaction also has reasonable cross sections and therefore, needs to be taken into account. We have calculated the overall fusion energy and power density due to DD and DT reactions during the burn wave propagation as a function of time. Such results will be presented elsewhere.

Conclusions

We have studied the role of thermal radiation precursor in the dynamics of thermonuclear burn wave propagation in heavy ion fast ignition of pre-compressed cylindrical DT-fuel-goldtamper target configuration. Radiation hydrodynamic simulation using Multi-2D code has been performed. It has been found that thermal radiations play a vital role in burn wave dynamics. They propagate ahead of the burn wave and preheat the fuel. The filamentary wave front and sausage like structures behind the front are appeared to form due to ablatively driven radial fuel implosion, on axis fast fusion rates as well as normal fuel burning behind the front thereby generating strong pressure gradients at relatively later times.

The scenario leads to reduced and non-uniform radial fuel burning and burn wave propagation. The fuel burning due to DD reaction is also taken into account and overall fusion energy and fusion power density during the burn wave propagation are determined.

References

1. Tabak M., Hammer J., Glinsky M. E. et al // Phys. Plasmas. 1994. V. 1. P. 1626.
2. Inertial Fusion, beam plasma interaction, hydrodynamics, dense plasma physics / Stefano A. et al. Oxford: Clarendon Press, 2003. Ch. 12. 431 p.
3. Kodama R., Mima K., Tanaka K. et al // Phys. Plasmas. 2001. V.8. P. 2268.
4. Tanaka K., Kodama R., Fujita H., et al // Phys. Plasmas. 2000. V.7. P. 2014.
5. Shafiq-ur-Rehman, Xiaogang W. and Yue L. // Phys. Plasmas. 2008. V. 15. P. 042701-1.
6. Rehman S., Xiaogang W., Liu J. et al // Plasma Science and Technology. 2009. V. 11. P. 661.
7. Henestroza E. and Loga G. B. // Phys. Plasmas. 2012. V. 19. P. 072706-1.
8. Koshkarev D.G. // Laser and Particle Beams. 2002. V. 20. P. 595.
9. Piriz A. R. Portugues R. F., Tahir N. A. et al. // Laser and Particle Beams. 2002. V. 20. P. 427.
10. Vatulin V.V. and Vinokurov O.A. // Laser and Particle Beams. 2002. V. 20. P. 415.
11. Basko M.M., Churazov M.D. and Aksenov A.G. // Laser and Particle Beams. 2002. V. 20. P. 511.
12. Ramis R. and Meyer-Ter-Vehn J. // Laser and Particle Beams. 2014. V. 32. P. 41.
13. Ramis R., Meyer-Ter-Vehn J. and Ramirez J. // Comp. Phys. Comm. 2009. V. 180. P. 977.
14. Kouser, R., Tasneem, G., Shezad S. et al. to be submitted in Com. Phys. Comm. 2015.
15. Tasneem, G., Kouser, R., Shafiq-ur-Rehman et al. // submitted to same conference.
16. Zhang J. Y., Yang J. M., Jiang S. E. et al // Chin. Phys. B. 2010. V. 19. P. 025201-1.

SWIFT HEAVY ION IRRADIATION EFFECTS ON He AGGLOMERATION IN ZrN AND TiZrN CERAMICS

Arno Janse van Vuuren¹⁾, Vladimir Skuratov²⁾, Vladimir Uglov³⁾, Alexander Sohatsky²⁾

¹⁾Centre for HRTEM, University Way, Summerstrand,
Port Elizabeth, South Africa, arnojvv@gmail.com

²⁾Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru

³⁾Belarusian State University, Minsk, Belarus, uglov@bsu.by

The development of novel materials with future nuclear applications is of ongoing concern. As part of this investigation we address two major issues concerning such applications. Firstly, improving the performance of structural materials in the reactor core for new and existing reactors and also the processing and storage of nuclear waste. Nanocrystalline-ZrN and -TiZrN have been identified as candidate materials for inert matrix fuel hosts and as a coatings for structural materials respectively. These materials will experience high levels of different types of radiation in the reactor core such as fission fragments and α -radiation. The effects of different types of radiation on the long term stability of these materials however still needs to be determined. The effects of fission fragments are simulated by means of swift heavy ion implantation and α -radiation by He implantation. The combined effects of SHIs and He on these materials is also studied, since recent studies have indicated that SHI irradiation may significantly modulate hydrogen and helium behaviour in materials. ZrN and TiZrN samples were implanted with 30 keV He and 167 MeV Xe and in some cases also 695 MeV Bi, the samples were subsequently annealed to temperatures between 600 and 1000 °C for 20 minutes. The microstructure of the annealed samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) before and after SHI implantation. Results indicated that post irradiation heat treatment induces exfoliation at a depth that corresponds to the end-of-range of 30 keV He ions, however the formation of blisters was suppressed after irradiation with SHIs. It is also important to note that latent ion tracks were not observed in any of the samples.

Introduction

Recent studies have shown that swift heavy ion irradiation may significantly modulate hydrogen and helium behaviour in certain materials [1, 2]. This phenomenon is of considerable practical interest for various ceramics and semiconductors, specifically for candidate materials for use as inert matrix (IMs) fuel hosts and for coatings for structural materials in the nuclear reactor.

Inert matrix fuel hosts have been suggested as a means of processing transuranic waste products resulting from the nuclear fuel cycle and specialised coatings for structural components in the nuclear reactor to improve corrosion resistance.

These materials accumulate helium via (n, α) reactions and will also be subjected to irradiation by high energy fission fragments in the nuclear reactor environment [3]. The inherent properties of ZrN and TiZrN ceramics have led to their identification as a candidate materials for use as an inert matrix fuel hosts [4] and coatings for structural materials respectively. Most of the minor actinides and plutonium are accommodated in the ZrN lattice. TiZrN is compatible with the current zircaloy fuel tubes used in many reactors. The adhesion, radiation stability, corrosion resistance and radiation resistance of the TiZrN-Zircaloy system however still needs to be confirmed.

Certain studies have also indicated that some nanocrystalline (nc) materials have improved radiation tolerance compared to their micro- and single-crystalline counterparts [5, 6]. This suggests that nc-ZrN and nc-TiZrN could possibly have superior radiation tolerance.

Experimental

The ZrN and TiZrN layers used in this investigation were produced via vacuum arc-vapor deposition. The layers are approximately 20 μm (ZrN) and 4 μm (TiZrN) in thickness.

In this study low energy He ions were used to simulate the effects of α -particles. High energy Xe and Bi ions were used to simulate the effects of fission fragments in nc-ZrN and nc-TiZrN. The combined effects of low and high energy radiation were also studied, since these materials will be subjected to both types of radiation in the nuclear reactor core.

Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) techniques were used to study the various samples. The ZrN and TiZrN layers were irradiated with 30 keV He and subsequently with 167 MeV Xe. In order to determine the effects of increasing stopping power some ZrN samples were also irradiated with 695 MeV Bi ions subsequent to the He irradiation. All samples were annealed at temperatures between 600 and 1000 °C for 20 minutes in an inert argon atmosphere.

TEM lamellae were produced by means of a FEI Helios Nanolab FIB-SEM, which was also used for SEM analysis. The lamellae were investigated with a JEOL 2100 LaB₆ TEM operated at 200 kV.

Results and Discussion

TEM analysis confirmed the nanocrystalline morphologies of both the ZrN and TiZrN layers. In most sample the crystal grain are elongated perpendicular to the surface but much narrower in the lateral direction. TEM analysis also revealed that post irradiation heat treatment induces blistering at a depth that corresponds to the end-of-range of 30 keV He ions as shown in Fig. 1 (ZrN) and Fig. 2 (TiZrN). Blisters were observed in nc-ZrN at all He fluences used in this investigation i.e. 1×10^{16} , 1.5×10^{16} and 5×10^{16} cm^{-2} . The size and number of blisters and bubbles in nc-ZrN increased with He fluence as expected. The TiZrN layers were only irradiated with He ions to a fluence of 5×10^{16} cm^{-2} .

Analysis of He/Xe irradiated samples revealed that the electronic excitation effects resulting from

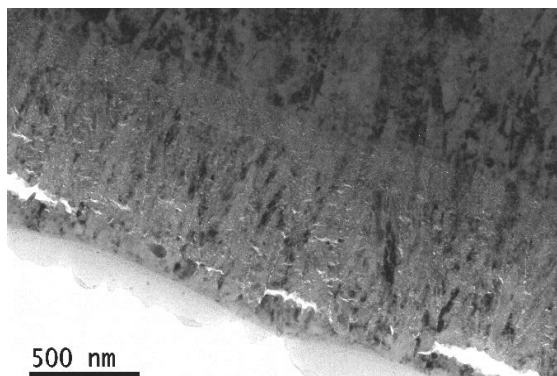


Fig. 1. A bright field TEM micrograph showing a cross-sectional view of a nanocrystalline ZrN layer irradiated with He to a fluence of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 700°C .

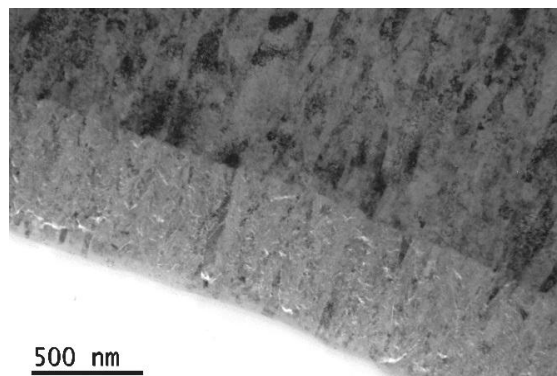


Fig. 3. A bright field TEM micrograph showing a cross-sectional view of a nanocrystalline ZrN layer irradiated with He and Xe to fluences of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ respectively.

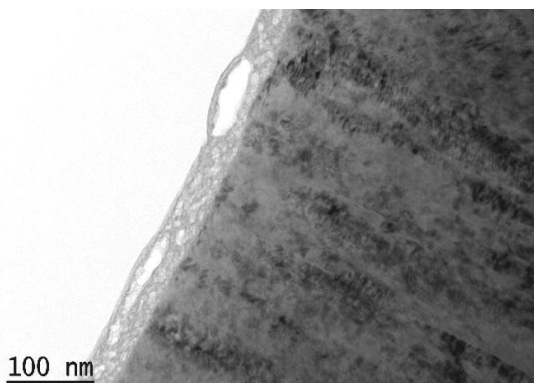


Fig. 2. A Bright field TEM micrograph showing a cross-sectional view of a nanocrystalline TiZrN layer irradiated with He to a fluence of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 700°C .

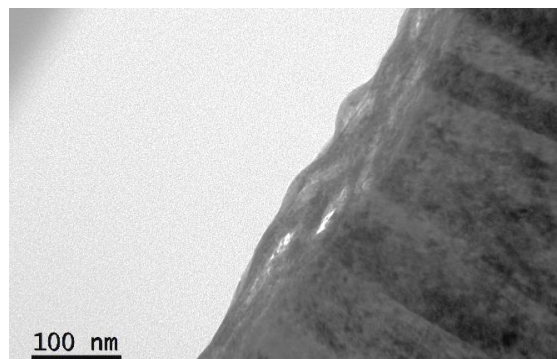


Fig. 4. A bright field TEM micrograph showing a cross-sectional view of a nanocrystalline TiZrN layer irradiated with He and Xe to fluences of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ respectively.

high energy Xe ions suppress the formation of helium blisters. This can clearly be seen in Fig. 3 (ZrN) and Fig. 4 (TiZrN) where the amount of blistering and bubble formation in the layers is significantly less than in the sample irradiated with He only.

The suppression of blister formation is less efficient at higher He fluences, but is still evident. He/Bi samples however do not show the same effects which suggest that some threshold fluence value may be required for blister suppression, since the maximum Bi fluence is lower than that of Xe. This also suggest that the suppression of He agglomeration due to SHIs is possibly independent on the electronic energy loss S_e , however further investigation is required in order to confirm this.

Conclusion

The results of this investigation suggest that He irradiated nanocrystalline ZrN is prone to the formation of He gas bubbles/blisters. The formation of these blisters may ultimately lead to material failure,

which will be of great concern for materials with nuclear applications. These effects may however be mitigated by the electronic excitation effects from certain high energy heavy ions such as Fission Fragments.

Acknowledgments

The work is sponsored in part by the NRF of South Africa and BRFB-R-JINR program, project F15-006.

References

1. Reutov V.F. et al. // *Tekhn. Phys.* 2009. V. 79. P. 63.
2. Li B.S., Zhang C.H. and Yang Y.T. // *Rad. Eff. and Defects in Solids.* 2012. V. 167. P. 212.
3. Lee Y.-W. et al. // *Metals and Materials International.* 2001. V. 7. P. 159.
4. Kleykamp H. // *J. Nucl. Mater.* 1999. V. 275. P. 1.
5. Nita, N. et al. // *Phil. Mag.* 2005. V. 85. P. 723.
6. Janse van Vuuren, A. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 442. P. 507.

RADIATION EFFECTS IN ION IMPLANTED β -Ga₂O₃

Elke Wendler¹⁾, Enrico Treiber¹⁾, Julia Baldauf¹⁾,
Steffen Wolf¹⁾, Akito Kuramata²⁾, Carsten Ronning¹⁾

¹⁾Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik,
Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, GERMANY, elke.wendler@uni-jena.de

²⁾TAMURA CORPORATION, Semiconductor Development Department,
2-3-1, Hirose-dai, Sayama-shi, Saitama 350-1328, JAPAN

Ion implantation induced effects are studied in β -Ga₂O₃ at room temperature. The main technique applied is Rutherford backscattering spectrometry in channelling configuration (RBS) using He ions. Additionally, selected samples were investigated by optical spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). For the implanted P, Ar or Sn ions clear damage peaks are visible in the RBS spectra. The concentration of displaced lattice atoms in the maximum of the distribution (as deduced from the channelling spectra) increases almost continuously up to a saturation value of about 90% with increasing ion fluence. Once this level is reached in the maximum of the distribution, during further implantation a broadening of the distribution occurs with the concentration remaining at this level. RBS measurements performed with different energy of the analysing He ions reveal that the damage produced is characterized by randomly distributed lattice atoms. This indicates point defects, point defect complexes or amorphous zones. As the channelling spectra of the implanted layers do not reach the random level, complete amorphisation can be excluded. Furthermore, the applied optical techniques do not exhibit significant changes in comparison to the signal measured for the unimplanted sample even though these studies were performed for the highest ion fluences implanted. Cross sectional TEM confirms this result. The diffraction pattern shows clear spots as for the unimplanted material and extended defects are almost not visible. The β -Ga₂O₃ layers ion implanted at room temperature contain mainly point defects the strong influence of which on the dechannelling of the He ions in the RBS analysis is not yet understood.

Introduction

Electronic and optoelectronic devices are widely used in industry and they are in most of the equipment in our surrounding. Therefore, there is a continuous research for new materials and new functionalities. A promising new material for power device applications is β -Ga₂O₃ (see [1] and references therein). Because of its high band gap of 4.7-4.9 eV, the electric breakdown voltages are estimated to be three times larger as those for SiC or GaN. Because of this and of further excellent properties of this material, it is an interesting candidate for future device applications. For device production ion implantation is well established in the silicon technology and the application of ion implantation can be easily extended to other materials. However, for a successful application some knowledge is required regarding the damage formation which is inherently connected with this process. In this contribution the damage formation in ion implanted β -Ga₂O₃ is studied for various ion species and a wide range of ion fluences with all experiments being performed at room temperature.

Experimental Conditions

Single crystalline β -Ga₂O₃ samples were implanted at room temperature with 240 keV P, 300 keV Ar and 700 keV Sn ions. The ion energies were chosen in order to obtain a similar thickness of the implanted layers of about 250 nm for all ion species investigated. Depending on the ion species, ion fluences between 1×10^{11} and 2×10^{15} cm⁻² were implanted. The formation of radiation damage is investigated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) in channelling mode using He ions of energies between 1 and 3 MeV and a backscattering angle of 170°. Ion implantation and subsequent RBS analysis were done stepwise with each implantation being followed by an immediate RBS analysis in a two-beam chamber. In this way a wide range of ion fluences could be investigated. The damage state after

implantation of the highest ion fluence was additionally investigated by optical transmission, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM).

Results and Discussion

Figure 1 shows a typical set of RBS channeling spectra for different Ar ion fluences. A clear damage peak evolves in the Ga-part of the spectra at energies of the backscattered He ions between 1140 and 850 keV. The height of the peak increases with increasing ion fluence until a saturation of the backscattering yield in channelling direction (Y_{ch}) is reached. Similar spectra were also measured for the other ion species (not shown). The most striking feature is that, although a saturation is reached, it does not occur at the height of the random spectrum (Y_{ra}). To be sure about this, special care has been taken for measuring a proper random spectrum. For all ion species investigated the maximum yield in channelling direction amounts to about 90% of that of the random spectrum. This indicates that amorphisation of the implanted layers did not occur.

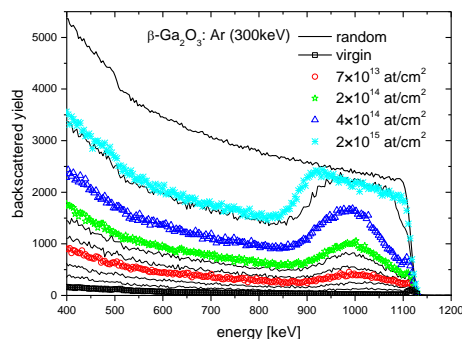


Fig. 1. RBS spectra of Ar ion implanted β -Ga₂O₃ for different ion fluences. The upper thin solid line is the random spectrum. For clarity only few spectra are indicated.

For extraction of damage profiles the two-beam approximation introduced by Bøgh [2] is applied with the dechannelling function being obtained from the multiple scattering distribution of Meyer [3]. However, it turned out that an artificial factor to the critical angle had to be applied for controlling the height of the dechannelling background in order to obtain zero damage at the end of the implanted layers. Two reasons may explain why this was necessary: (i) the assumption of uncorrelated displaced lattice atoms was not correct or (ii) the crystal structure is too complicated to be correctly treated with this simple model. Energy dependent RBS studies were undertaken for two samples implanted with 4×10^{14} Ar/cm² and 2×10^{14} Sn/cm² for investigating the type of damage produced during implantation. Figure 2 shows the minimum yield χ_{\min} as a function of the energy of the analyzing He ions with χ_{\min} being given by Y_{al}/Y_{ra} . The figure shows that χ_{\min} decreases with decreasing ion energy. This indicates the existence of uncorrelated displaced lattice atoms within the implanted layer and the difficulties being to be related to the complicate crystal structure.

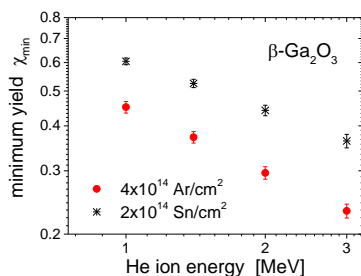


Fig. 2. Minimum yield χ_{\min} versus energy E of the analyzing He ions. The values were taken at the depth just behind the damaged layer.

From the corrected damage profiles obtained from the channeling RBS spectra as described above (not shown), the maximum value is taken and plotted in Fig. 3 as a function of the ion fluence. For comparison of the results for the different ion species, the ion fluence N_i is converted to the number of displacements per lattice atom, n_{dpa} , by $n_{\text{dpa}} = N_{\text{displ}} N_i / N_0$. Herein $N_0 = 9.558 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ is the atomic density and N_{displ} is the number of primary displacements per ion and unit depth (taken in the maximum of the distribution) calculated with SRIM [4] and the suggested displacement energies of $E_{\text{Ga}} = 25 \text{ eV}$ and $E_{\text{O}} = 28 \text{ eV}$. From Fig. 3 three main features can be seen: (i) For all ion species an almost continuous transition towards saturation is observed. This is different to what is found for other oxide materials such as ZnO for which a pronounced intermediate plateau in the damage evolution occurs at room temperature [5]. (ii) A unique dependence as a function of the normalized ion fluence does not occur for the different ion species. This means that the amount of damage produced does not solely depend on the total energy deposited in lattice displacements. In case of lighter ions more dilute collision cascades are to be expected. This may allow for more efficient defect recombination during the relaxation of the primary collision cascades with less damage remaining after implantation. (iii) The rela-

tive concentration of displaced lattice atoms saturates at a rather high value of about 0.9.

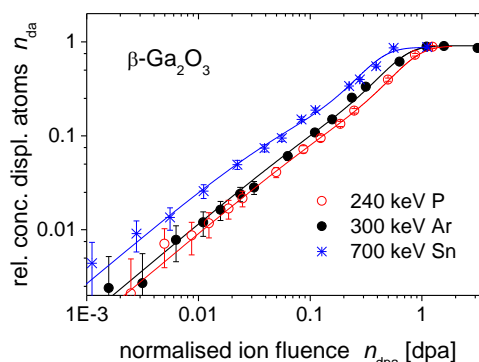


Fig. 3. Relative concentration of displaced lattice atoms, n_{da} , versus the normalized ion fluence, n_{dpa} , for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ion implanted at room temperature.

From the RBS investigations it can be concluded that amorphous layers are not produced for the implantation conditions applied here. Furthermore, it is found that extended defects if any do not exist in significant amounts in the layer implanted with the highest ion fluence applied. In order to get more information about the kind of damage produced, optical and Raman spectroscopy was applied to investigate the high-fluence implanted samples. The transmission spectra (UV-VIS range) did neither indicate a shift of the fundamental absorption edge nor any sub-gap absorption tails (not shown). For Raman spectroscopy excitation was done with a He-Cd laser beam of 325nm wavelength. Besides a slight decrease in intensity no significant changes of the spectra after implantation were found [6]. A first TEM cross section measurement was conducted [6]. The diffraction pattern resembles almost that of the perfect crystal. The bright field images do not reveal the existence of extended defects (not shown). Areas with more or less sharply visible lattice planes indicate the existence of strain which might be caused by point defects / defect complexes.

Conclusion

No amorphisation was found in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ion implanted at room temperature. The results of the applied experimental methods are consistent and suggest that only point defects or point defect complexes remain after implantation.

References

1. Higashiwaki M., Sasaki K., Kamimura T., Man Hoy Wong, Krishnamurthy D., Kuramata A., Masui T. and Yamakoshi S. // Appl. Phys. Lett. 2013. V.103. P.123511.
2. Bøgh E. // Ca. J. Phys. 1968. V.46. P.653 :
3. Meyer L. // Phys. Stat. Sol. (B). 1971. V.44. P. 253.
4. Ziegler J. // www.srim.org.
5. Wendler E., Wesch W., Azarov A. Yu., Catarino N., Redondo-Cubero A., Alves E., Lorenz K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 394.
6. Wendler E., Treiber E., Baldauf J., Wolf St., Schrempel F., Kuramata A., Ronning C. // to be published.

MICROSTRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATIONS IN THE ODS ALLOYS IRRADIATED BY SWIFT HEAVY IONS

S.V. Zlotski¹⁾, V.A. Skuratov²⁾, J. O'Connell³⁾, J.H. Neethling³⁾, V.M. Anishchik¹⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosty av., Minsk, 220030, Belarus, uglov@bsu.by

²⁾Joint Institute for Nuclear Research,

Joliot-Curie 6, Moscow region, Dubna, 141980, Russia, skuratov@jinr.ru

³⁾Nelson Mandela Metropolitan University,

6031 South Africa, Port Elizabeth, PO Box 77000, jacques.oconnell@gmail.com,

Jan.Neethling@nmmu.ac.za

Microstructure of KP4 ODS alloy irradiated with 700 MeV bismuth ions at 300K has been studied using high resolution transmission electron microscopy. No latent tracks have been observed in $Y_4Al_2O_9$ particles in KP4 irradiated with Bi ions. Small oxides (~ 5 nm) in KP4 alloy remain crystalline at Bi ion fluence $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, while subsurface regions in large (~ 20 nm) particles faced to the beam entrance became amorphous.

Introduction

Being considered as promising candidate materials for future reactors, oxide dispersion strengthened (ODS) steels are subject of extensive irradiation testing with various radiation sources. Recent TEM examinations of the ODS alloys irradiated with high energy Xe and Kr ions have revealed strong sensitivity of oxide particles to dense ionization [1-3]. In particular, some nanoparticles in a Fe-13Cr-1.5Mo steel (DT2203Y05 or DY) reinforced by yttrium and titanium oxides were found to undergo amorphization after 92 MeV Xe ion irradiation to fluence $3.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature, whereas no dissolution seemed to occur [1].

Another, the EM10 ODS alloy with silicium-magnesium mixed oxides, studied in this work, exhibited similar effect – amorphization of some nanoparticles. The amorphous precipitates in both materials are coexisting with other precipitates which remain crystalline. Also, no dissolution of oxide nanoparticles has been evidenced in TEM studies of a Fe18Cr1W – $0.5Y_2O_3$ alloy irradiated at the same conditions [2]. At the same time, the nanoparticles lost contrast by HRTEM that can be associated with their amorphization.

The experiments started in [1,2] were continued in work [3], where the single impact regime (10^{12} , 74 MeV Kr ions $\times \text{cm}^{-2}$) at room temperature was used to eliminate the role of the high electronic energy deposition under swift heavy ion irradiation in structural transformations of oxide particles in the DT2203Y05 ODS alloy. This material was chosen due to presence of large sized ($d > 50 \text{ nm}$) oxide particles that could enable the observation of ion tracks, which typical radii are in the few nm range in most oxides. Indeed, the TEM examination has revealed amorphous tracks in large (Y, Ti) oxides with density close to the Kr ion fluence, thus confirming that these tracks are formed as a result of dense ionization.

Since the sensitivity of nanoparticles in the ODS alloys was found to be dependent on many parameters, like the nature of the oxides, ion fluence, irradiation temperature, this stimulates farther research with involving of new materials and variation of irradiation conditions.

In this paper we present the results of TEM studies of Fe-15Cr-4Al-2W-0.35Y2O3 ODS (KP4) ODS

alloy irradiated with 700 MeV Bi ions.

Experimental procedure

The materials used in our studies was KP4 Fe-15Cr-4Al-2W-0.35Y2O3 ODS alloy (Kyoto University). High energy ion irradiation at room temperature were performed at the U-400 (Bi) cyclotrons at FLNR JINR, Dubna. Ion beam homogeneity better than 5% on irradiating specimen surface has been reached using beam scanning in horizontal and vertical directions. Average Bi ion flux was $10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Ion flux has been continuously monitored by measuring of ion beam current from Faraday cup, which bottom serves as target holder. Accuracy of ion flux measurements is 15%. The heating of Bi irradiating samples was no more a few degrees of centigrade.

The samples used in our irradiation experiments were the bulk materials in comparison with pre-thinned specimens studied in works [1-3]. Cross-sectional TEM specimens have been prepared using FEI Helios Nanolab 650 FIB technique. Milling was done with 30keV Ga ions and polishing down to 500eV. Cleaning the FIB lamella at 500 V gallium beam energy provided a damage-free surface of TEM targets.

All samples were characterized within depth about 1 μm from the surface by using a JEOL JEM 2100 LaB₆ transmission electron microscope operating at 200 kV. Additionally to XTEM targets, several plain-view specimens, prepared by mechanical polishing, dimple grinding and the ion-beam milling technique, have been analyzed also.

Results and discussion

Considering the irradiation effects we are, first of all, interested in structural response of nanoparticles to dense ionization induced by high energy heavy ions and will not discuss the radiation damages in ferritic matrix. The first conclusion, which can be done after analysis of Bi ion irradiated KP4 specimens, is absence of specific features observed for metal NPs in oxide matrices bombarded with swift heavy ions [6,7] like shaping along ion beam direction or formation of satellites around of NPs followed by their partial dissolution. Taking into account that typical track diameter in insulators is in the range 2-10 nm [8], the Bi ion fluences 1.5×10^{12} and 1.5×10^{13}

cm^{-2} correspond to different irradiation conditions – regimes of individual(I) and multiply overlapped (II) ion track regions. It is suggested that ion tracks start to overlap when $\Phi \times \pi R^2 = 1$, where Φ is ion fluence and R – track radius.

The nanoparticle population in KP4 is composed of $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM: yttrium aluminum monoclinic) oxides with sizes ranging from 2 nm to 30 nm, with a mean particle size of 5 nm as demonstrated in Fig. 1a. Images of majority YAM particles shown in this figure have moire fringes, which are only slightly misaligned to each other, indicating on the same orientation in a matrix.

An example of high-resolution image of single YAM nanoparticle is given in Fig. 1b. Like in [4,5], where the results of detailed analysis of KP3 (KP4) ODS alloys are presented, small nanoparticles (< 10 nm) are coherent or semi-coherent with the matrix, while larger oxides (~ 20 nm) tend to be incoherent with the matrix due to amorphous shell. The particle density in our KP4 samples is on the order of $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Fig. 1c, d show dark field image of for relatively large YAM particle and corresponding SAD pattern, proving its single crystalline structure. Several stacking faults are seen in this image only.

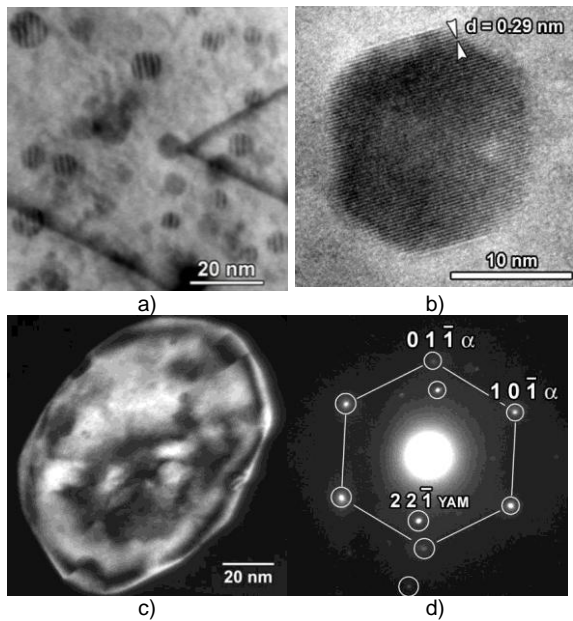


Fig. 1. Two beam bright-field image showing moiré contrast in YAM nanoparticles in KP4 steel (a). High-resolution TEM image of single YAM nanoparticle (b). Dark-field image (c) and corresponding SAD pattern from relatively large YAM particle (d).

Typical SAD from single grain and results of diffraction analysis are given in Fig. 7a-c. Diffraction reflections from the α -Fe matrix are denoted by index α . The measured lattice parameter of matrix $a = 0.289 \text{ nm}$ is a bit higher than those known for pure α -Fe, probably due to the presence of Cr in a solid solution. One of the SAD patterns shown in Fig. 2c was indexed as fcc crystal structure coinciding with the pattern from [111] zone axis of CrN (CODdata_1008956: Acta Crystallographica B (24,1968-

38,1982), $a=4.148 \text{ \AA}$, the measured value is 4.09 \AA).

Another pattern belong to hexagonal Cr_2N ($P\bar{3}m$, $a = 4.81 \text{ \AA}$, measured value is 4.9 \AA , $c = 4.48 \text{ \AA}$; CODdata_4311894: Inorganic Chemistry 43, p.7050-7060, (2004), [001] zone axis).

Dark-field images of KP4 in CrN and Cr_2N reflexes look like homogeneously distributed small (< 1 nm) spots.

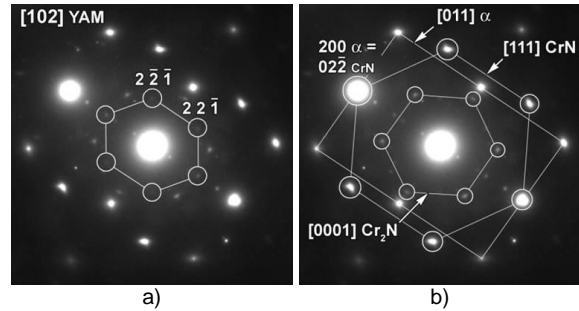


Fig. 2. Diffraction analysis of single grain microstructure in KP4 alloy showing the presence of CrN and Cr_2N phases.

No Bi ion induced latent tracks, as well as crystalline to amorphous phase transition, have been observed in $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ oxides in KP4 steel. Typical HRTEM images of YAM particles from samples irradiated by $6.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Bi ions are given in Fig. 3a, b. They show no difference in morphology and microstructure of YAM NPs in comparison with those in unirradiated material.

It is confirmed also by FFT image from micrograph presented in Fig. 3b, demonstrating all crystalline phases in KP4 sample irradiated with $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Bi ions (Fig. 3c) and image of YAM particles obtained from the target exposed to this ion fluence having moiré fringes like in virgin material (Fig. 3d).

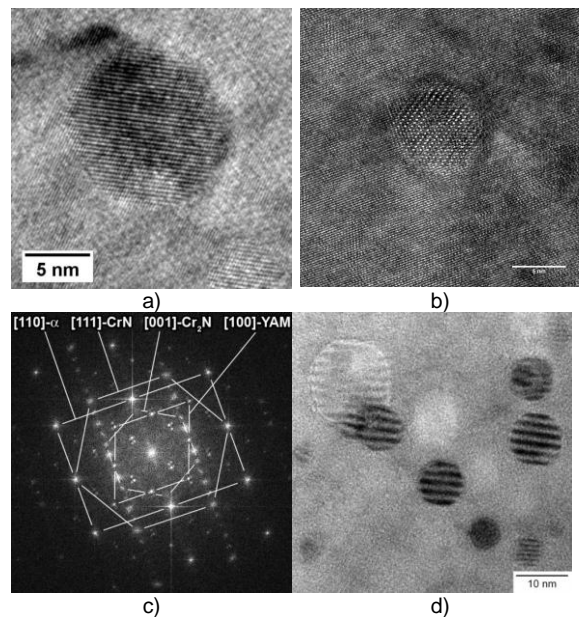


Fig. 3. HRTEM images of small (< 10 nm) YAM nanoparticles in KP4 sample irradiated with 6.0×10^{12} (a) and $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (b,d) Bi ions. SAD pattern from the region shown in b.

The difference in structural response between small and large YAM nanoparticles to Bi ion bombardment is demonstrated by Fig. 4a, b. As was found, Bi ions induce characteristic “erosion” of part of large (diameter more 20 nm) particles faced to the beam direction and transforming it into amorphous state (sometimes this effect was observed also in the back side of the NP). At the same time, the rest of the NP remains crystalline as seen from the corresponding SAD pattern.

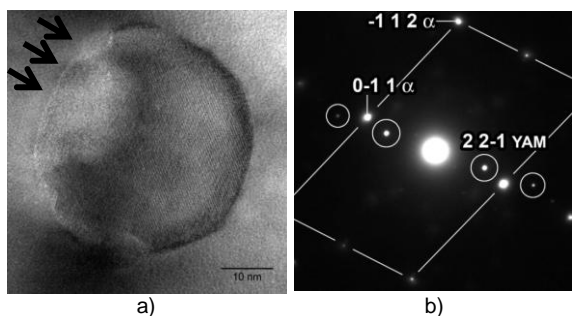


Fig. 4. Typical HRTEM image of large (>20 nm) YAM nanoparticle in KP4 sample irradiated with $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Bi ions and corresponding SAD pattern. The arrows indicate the ion beam direction.

Similar effect was never seen in small (~ 5 nm) NPs. This strongly implies that above structural changes are dependent on coherency of NPs with the matrix and role of the interfacial region is very important in radiation damage formation via dense electronic excitations in nanooxides embedded in metal matrix.

Conclusion

Dense electronic excitations in the wakes of high energy Bi ions induce significant changes in microstructure of oxide nanoparticles in KP4 ODS alloys.

It was found that $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ particles have demonstrated a high resistance to amorphization. No latent tracks have been observed in $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ particles.

Small oxides (~ 5 nm) in KP4 alloy remain crystalline at Bi ion fluence $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, while subsurface regions in large (~ 20 nm) particles faced to the beam entrance became amorphous.

References

1. Lescoat M.-L., Monnet I., Ribis J. et al // J. Nucl. Mater. 2011. V. 417. P. 266-269.
2. Ribis J., Lescoat M.-L., Carlan de Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 417. P. 262-265.
3. Monnet I., Grygiel C., Lescoat M.L. et al. // J. Nucl. Mater. 2012. V. 424. P. 12–16.
4. Hsiung Luke L., Fluss Michael J., Tumej Scott J. et al. // Phys. Rev. 2010. V. B82. P. 184103-12.
5. Hsiung L., Fluss M., Tumej S. et al. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 409. P. 72-79.
6. Ridgway M.C., Kluth P., Giulian R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. 2009. V. B 267. P. 931-935.
7. Ridgway M.C., Giulian R., Sprouster D.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 095505.
8. Szenes G. // Nucl. Instrum. Meth. 2012. V. B 280. P. 88–92.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ МЕТОДАМИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО НИЗКИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ СЕРЕБРА

В.В. Базаров¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, В.В. Валеев¹⁾, В.В. Воробьев²⁾, Ю.Н. Осин²⁾, А.Л. Степанов¹⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт им Е.К. Завойского Казанского научного центра
Российской академии наук, Сибирский тракт 10/7, Казань, 420029, Россия

²⁾Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия Казанского (Приволжского)
федерального университета, Кремлевская 18, Казань, 420008, Россия
vbazarov1@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru,
slavik.ksu@mail.ru, osin@gmail.com, aanstep@gmail.com

Представлены результаты исследований методами спектральной эллипсометрии (СЭ) и дифракции отраженных электронов (ДОЭ) аморфного кремния (α -Si), сформированного на поверхности монокристаллических подложек (c -Si) низкодозовой и низкоэнергетической имплантацией ионов серебра. Имплантация проводилась с энергией 30 кэВ и плотностью ионного тока в пучке 2 мкА/см² в интервале доз (6.24×10^{12} - 1.3×10^{16}) ион/см² при комнатной температуре облучаемых подложек. Для двух доз имплантации, 6.24×10^{13} и 1.87×10^{14} ион/см², были проведены облучения с различными плотностями ионного тока от 0.1 до 5 мкА/см². Показано, что спектральная эллипсометрия является точным и надежным методом контроля технологического процесса низкодозовой ионной имплантации.

Введение

Как известно, пористый кремний обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые определяются сетью наноразмерных пор в кристаллической матрице и развитой внутренней поверхностью этих пор. К настоящему моменту известно, что одним из перспективных способов формирования пористого кремния является метод высокодозной низкоэнергетической ионной имплантации [1]. При этом очевидно, что процессы зарождения и роста пор в кремнии при его облучении сопровождаются процессом аморфизации, который начинается непосредственно с момента начала имплантации. Как было показано ранее на примере наблюдений кремния, имплантированного ионами кобальта [2], одним из наиболее информативных методов для исследования частично аморфизованных слоев является метод спектральной эллипсометрии. В настоящей работе приводятся новые результаты эллипсометрического анализа поверхности кремния, облученного ионами серебра при малых дозах имплантации, и проведено сравнение полученных данных с прямыми наблюдениями кристаллической структуры кремния по методу ДОЭ [3].

Эксперимент

Объектами экспериментов служили монокристаллические (100) пластины кремния, имплантированные ионами серебра с энергией 30 кэВ в интервале доз (6.24×10^{12} - 1.3×10^{16}) ион/см² при комнатной температуре облучаемых подложек. Плотность тока в ионном пучке составляла 2 мкА/см².

Измерения проводились на спектральном эллипсометре «ES-2» (разработка и изготовление ИРЭ РАН) с бинарной модуляцией состояния поляризации в диапазоне длин волн 380-1050 нм, спектральное разрешение 6 нм, шаг 10 нм, угол падения $\phi=70^\circ$. В расчетную модель образца

вводятся библиотечные данные зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ материала слоя, предполагаемая толщина слоя, которые используются для моделирования эллипсометрических углов $\psi_{th}(\lambda)$ и $\Delta_{th}(\lambda)$ и их сравнения с экспериментальными значениями $\psi_{exp}(\lambda)$ и $\Delta_{exp}(\lambda)$. При наличии в исследуемом слое 2-х веществ, отличающихся оптическими константами (например, аморфный и кристаллический кремний), показатели преломления и поглощения композиционной среды вычисляются для их долевого содержания с учетом факторов заполнения в соответствии с приближением эффективной среды.

Структурные кристаллографические данные, полученные методом ДОЭ (или EBSD – electron backscattered diffraction) были выполнены на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» Казанского федерального университета. В качестве детектора ДОЭ использовался NordLys HKL (Oxford Instruments).

При проведении измерений ДОЭ были использованы следующие режимы работы электронного микроскопа: ускоряющее напряжение падающих на образец электронов 20 кэВ, зондовый ток 600 пА, рабочее расстояние между объективной линзой и поверхностью образца 9.6 мм. Для достижения оптимальных условий эксперимента и сбора максимума отраженных электронов на детекторе ДОЭ образец устанавливался под углом 70° относительно нормали падающего потока зондирующих электронов. Анализ ДОЭ-картины проводился с помощью компьютерной программы Aztec 2.1.

Результаты и их обсуждение

В силу специфических особенностей метода ионной имплантации распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине. С помощью компьютерной

программы SRIM-2011 (www.srim.org) было установлено, что в начальный период облучения в приповерхностной области кремния происходит накопление атомов серебра с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_p \sim 23.4$ нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 7.1$ нм.

Для исследования имплантированного кремния методом эллипсометрии была выбрана оптическая модель изотропной гетерогенной плёнки из смеси кристаллического и аморфного кремния на изотропной подложке из кристаллического кремния. Переменными параметрами в рамках данной модели были толщина имплантированного слоя, толщина естественного слоя окисла кремния на поверхности кремниевой пластины и фактор заполнения аморфного кремния. Расчетные спектры ψ_{th} и Δ_{th} , полученные варьированием толщины пленки и фактора заполнения, сопоставлялись с экспериментальными спектрами ψ_{exp} и Δ_{exp} . Критериями качества подгонки реалистичных спектров считались совпадение экспериментальных и моделируемых спектров и минимальное значение функции ошибки в подгоночной программе.

Совокупные результаты измерений и расчетов для кремниевых пластин, имплантированных различными дозами ионов серебра, представлены на рис. 1.

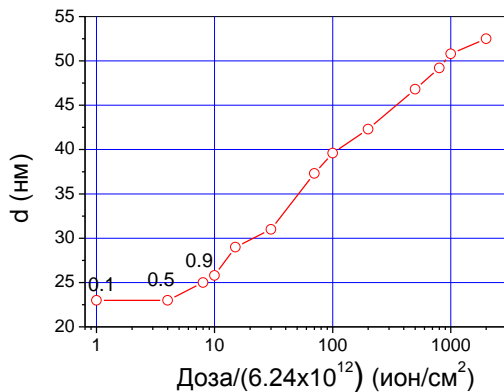


Рис. 1. Зависимость толщины аморфизованного слоя кремния от дозы имплантации ионов серебра по данным СЭ. Над символами указаны факторы заполнения аморфной фазы кремния.

Из рисунка видно, что в интервале доз имплантации от 0 до 6.24×10^{13} ион/см² происходит постепенное увеличение процентного содержания аморфизованного кремния в приповерхностном слое толщиной ~ 23 -25 нм до состояния полной аморфизации. При дальнейшем увеличении дозы имплантации толщина слоя, подвергнутого полной аморфизации, увеличивается до ~ 55 нм при дозе имплантации 6.24×10^{15} ион/см², что хорошо соответствует результатам расчетов в программе SRIM-2011.

На рис. 2 представлены результаты СЭ для кремниевых пластин, имплантированных с различной плотностью ионного тока при двух фиксированных дозах имплантации ионов серебра: 6.24×10^{13} и 1.87×10^{14} ион/см².

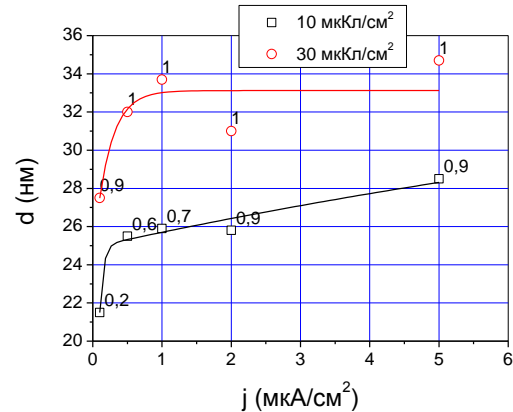


Рис. 2. Зависимость толщины аморфизованного слоя кремния от плотности ионного тока для двух доз имплантации ионов серебра по данным СЭ. Рядом с символами указаны факторы заполнения аморфной фазы кремния.

Видно, что увеличение плотности ионного тока ведет к снижению дозы аморфизации кремния, как это было отмечено и в [4].

На рис. 3 а-г представлены ДОЭ-картины от образцов кремния, имплантированных в интервале доз от 0 до 6.3×10^{13} ион/см², соответствующих образцам, анализируемым эллипсометрией. Как видно из рисунков, ДОЭ-картины содержат линии Кикучи, отражающие кристаллическую структуру (100), а на ряде изображений дифракции присутствуют диффузные кольца – признак присутствия аморфного кремния. Очевидно, что наблюдаемое размытие и исчезновение линий Кикучи с ростом дозы ионной имплантации отражает факт последовательного разрушения кристаллической структуры поверхностного слоя кремния вплоть до полной его аморфизации. При дозе 6.3×10^{13} ион/см², соответствующей практически полной аморфизации кремния по данным эллипсометрии (фактор заполнения аморфной фазы 0.9), на ДОЭ-картине линии Кикучи отсутствуют (рис. 3 г).

Закключение

Таким образом, в данной работе методами спектральной эллипсометрии и ДОЭ осуществлен сравнительный структурный анализ поверхностных слоев кремния. В частности, показано, что при дозе имплантации 6.24×10^{13} ион/см² на поверхности кремния образуется аморфный слой толщиной ~ 25 нм. При дальнейшем увеличении дозы облучения до 6.24×10^{15} ион/см² происходит увеличение толщины аморфного слоя до ~ 55 нм. Приведенные примеры демонстрируют эффективность совместного использования методик СЭ и ДОЭ для характеристики имплантированных образцов.

Работа выполнена при финансировании проектом РФФИ № 13-02-12012_офи и УМНИК.

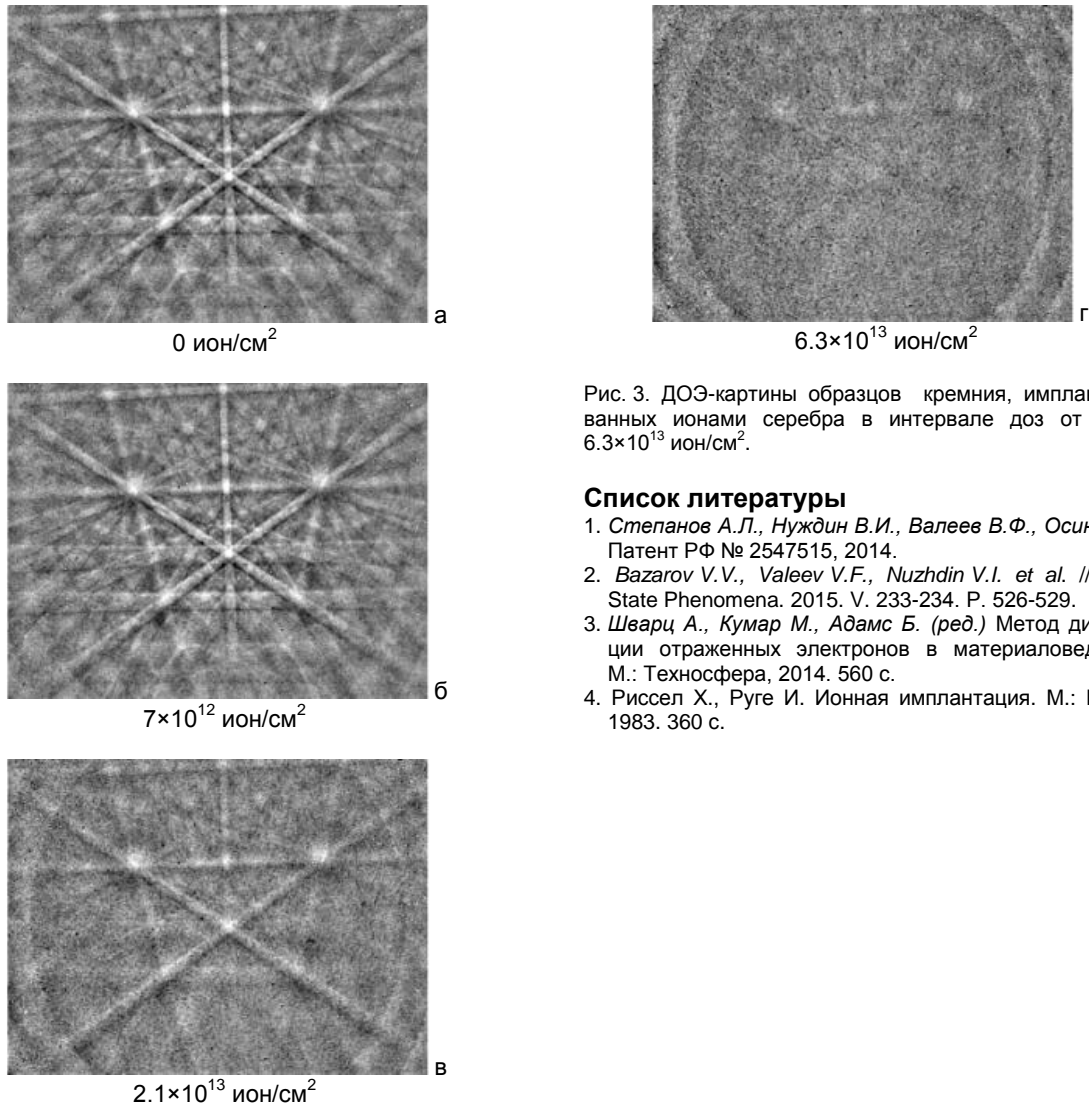


Рис. 3. ДОЭ-картины образцов кремния, имплантированных ионами серебра в интервале доз от 0 до 6.3×10^{13} ион/см².

Список литературы

1. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н. Патент РФ № 2547515, 2014.
2. Bazarov V.V., Valeev V.F., Nuzhdin V.I. et al. // Solid State Phenomena. 2015. V. 233-234. P. 526-529.
3. Шварц А., Кумар М., Адамс Б. (ред.) Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении. М.: Техносфера, 2014. 560 с.
4. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.

COMPARATIVE OBSERVATION OF SILICON AMORPHIZATION UNDER LOW FLUENCE SILVER IONS IMPLANTATION BY SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY AND ELECTRON BACKSCATTERED DIFFRACTION

Valery Bazarov¹), Vladimir Nuzhdin¹), Valery Valeev¹), Viacheslav Vorobev²), Yury Osin²), Andrey Stepanov¹)

¹)Kazan Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Sibirsky Trakt 10/7, Kazan, 420029, Russia

²)Kazan Federal University, Kremlevskaya 18, Kazan, 420008, Russia
vbazarov1@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru,
slavik.ksu@mail.ru, osin@gmail.com, aanstep@gmail.com

The results of studies by spectroscopic ellipsometry and electron backscattered diffraction of amorphized silicon (a-Si) subjected to low-energy implantation of silver ions are presented. Implantation was carried out with an energy of 30 keV at a fluence range (6.24×10^{12} - 1.3×10^{16}) ions/cm² and the current density of 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ at room temperature of the irradiated substrate Si. For the two-implantation fluencies of 6.24×10^{13} and 1.87×10^{14} ions/cm² irradiation were carried out with various ion current densities ranged from 0.1 to 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. It is shown that the spectral ellipsometry are accurate and reliable method for low-fluence ion implantation process monitoring.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ ОКСИДАМИ СТАЛИ

С.В. Власенко¹⁾, А.И. Бенедиктович¹⁾, Т.А. Ульяненко²⁾, Ж. О'Коннелл³⁾, И. Нитлинг³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь,

²⁾Rigaku Europe SE, Am Hardtwald 11, Ettlingen, Germany,

³⁾Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy,
Nelson Mandela Metropolitan University, Port Elizabeth, South Africa
svetlana.vlasenko.bsu@gmail.com, andrei.benediktovitch@atomicus.by

Были исследованы необлученные и облученные образцы дисперсно-упрочненных оксидами сталей с помощью дифракции рентгеновского излучения. Были получены микроструктурные параметры стали на основе подхода, где наночастицы рассматриваются как дополнительный источник уширения дифракционных профилей. При этом оксидные наночастицы моделируются как сферические включения в ферритную матрицу. Результаты, полученные при исследовании рентгеновскими методами, хорошо согласуются с результатами просвечивающей электронной микроскопии.

Введение

Одним из актуальных направлений в материаловедении является разработка конструкционных материалов для будущих термоядерных реакторов [1-3]. Эти конструкционные материалы будут подвержены более агрессивным условиям, чем в нынешних реакторах: более высокие температуры и большие потоки нейтронного излучения. Выбор материала сильно влияет на конструкцию реактора. Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали представляют собой класс передовых материалов, предложенных для термоядерных реакторов.

Одним из направлений исследования ДУО сталей является исследование влияния высоких доз облучения на механические свойства этих сталей. Механические свойства определяются микроструктурой сталей (размер наночастиц, их плотность и др.) [4].

Одной из наиболее эффективных методик исследования микроструктуры является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) [5,6]. Однако сложность этой методики и сложность подготовки образца для исследования ограничивают ее применимость. Еще одним мощным инструментом для определения микроструктуры материала является рентгеновская дифрактометрия. При таком подходе возникает необходимость описать влияние наночастиц на дифракционные профили. Наночастицы оксидов будут моделироваться как сферические включения в ферритную матрицу с когерентными границами. Необходимо исследовать дифракцию рентгеновских лучей на материалах, содержащих сферические включения в дополнение к другим источникам уширения дифракционных профилей (конечный размер кристаллитов, дислокации и инструментальные эффекты).

Эксперимент

Рентгеновские дифрактограммы для исследования были получены на дифрактометре SmartLab (Rigaku) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

Рентгенодифракционный анализ был выполнен для необлученных и облученных ионами об-

разцов ДУО стали. Для исследования были использованы два типа ДУО сталей:

1. Fe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35Y₂O₃ (KP123),
2. Fe-15Cr-4Al-2W-0.35 Y₂O₃ (KP4).

В первом образце вследствие присутствия Ti образуется сложный оксид Y₂Ti₂O₇ в качестве оксидных наночастиц вместо Y₂O₃ [7]. Во втором образце присутствие Al приводит к формированию сложного оксида Y₄Al₂O₉ [8].

В данном исследовании воздействие радиации на ДУО стали моделировалось облучением тяжелыми ионами. Облучение высокоэнергетическими ионами было выполнено на циклотроне U400 (Дубна). Флюенс ионов Bi (700 МэВ) – $6.15 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $1.52 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, флюенс ионов Xe (167 МэВ) – $1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Поперечные ПЭМ изображения были получены с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 2100 LaB₆. Образцы были приготовлены с помощью FEI Helios Nanolab FIB.

Теоретические основы

Экспериментально полученный профиль интенсивности фитируется теоретической кривой I_{theor} , которая представляет собой сумму функции фона $BG(2\theta)$ и свертку профилей интенсивности для различных источников уширения дифракционных профилей: конечный размер кристаллитов I_{size} , дислокации I_{disl} , сферические включения I_{si} и инструментальная функция I_{instr}

$$I_{theor} = BG(2\theta) + \sum_{hkl} I_{max}^{hkl} I^{hkl}(2\theta - 2\theta_0^{hkl}),$$

$$I^{hkl} = I_{inst}^{hkl} * I_{size}^{hkl} * I_{disl}^{hkl} * I_{si}^{hkl}$$

где I_{max}^{hkl} - амплитуда интенсивности, $2\theta_0^{hkl}$ - положение пика интенсивности.

Свертывание профилей интенсивности выполняется в Фурье-пространстве. Преобразование Фурье $A(L)$, соответствующее всем профилям интенсивности:

$$A(L) = A^{instr}(L) A^{size}(L) A^{disl}(L) A^{si}(L).$$

Уменьшение размеров кристаллитов приводит к уширению профилей. Преобразование Фурье

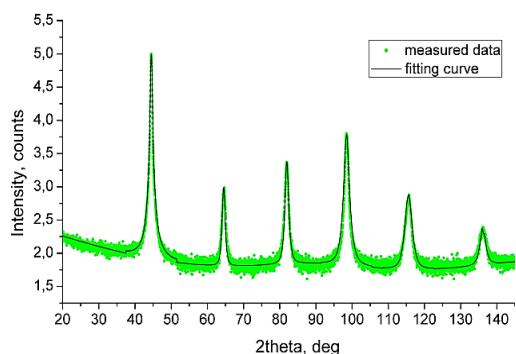


Рис. 1. Образец KP123.

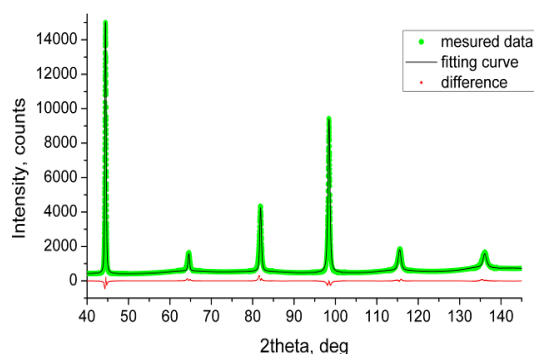


Рис. 2. Образец KP123-Bi615 (необлученная сторона).

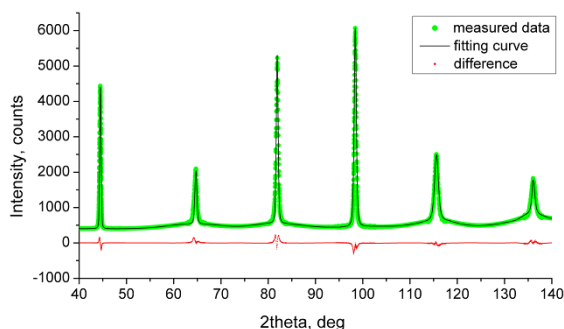


Рис. 3. Образец KP123-Bi615 (облученная сторона).

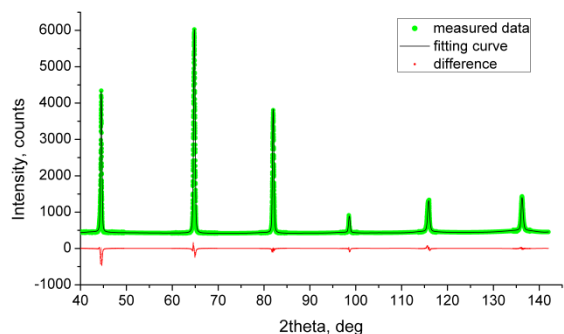


Рис. 4. Образец KP4-Xe, облученный ионами Хе.

Таблица 1

| | КР123 | КР4-Хе |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $d \geq$, мкм | 4.9 | 4.2 |
| σ | 0.1 | 0.2 |
| q | 1.5 ± 0.1 | 2.2 ± 0.2 |
| ρ , см ⁻² | $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$ | $(5.1 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$ |
| M | 0.24 ± 0.01 | 0.53 ± 0.08 |
| ρ_{np} , см ⁻³ | $(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{16}$ | $(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{16}$ |
| r_0 , нм | 4.1 ± 0.2 | 2.4 ± 0.1 |

Таблица 2

| | КР123-Bi615 (облуч. ст.) | КР123-Bi615 (необлуч. ст.) |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $d \geq$, мкм | 6.7 | 6.9 |
| σ | 0.5 | 0.3 |
| q | 2.6 ± 0.2 | 2.5 ± 0.1 |
| ρ , см ⁻² | $(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{12}$ | $(3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{12}$ |
| M | 4.98 ± 0.35 | 5.58 ± 0.24 |
| ρ_{np} , см ⁻³ | $(7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{15}$ | $(6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{15}$ |
| r_0 , нм | 5.8 ± 0.4 | 5.3 ± 0.3 |

для уширения за счет конечного размера кристаллитов:

$$A^{size}(L) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\log \left(\frac{|L|}{\mu} \right)}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3}{\sqrt{2}} \sigma \right] - \frac{3}{2} |L| \exp \left[-\frac{5}{2} \sigma^2 \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{\log \left(\frac{|L|}{\mu} \right)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma \right] + \frac{|L|^3}{2\mu^3 \exp \left[\frac{9}{2} \sigma^2 \right]} \operatorname{erfc} \left[\frac{\log \left(\frac{|L|}{\mu} \right)}{\sqrt{2}\sigma} \right],$$

где μ и σ – параметры логарифмически нормального распределения.

Для прямолинейных дислокаций преобразование Фурье:

$$A^{disl}(L) = \exp \left[-2\pi^2 g^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \right],$$

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2 \pi \rho \bar{C} f \left(\frac{L}{R_g^*} \right),$$

где b – модуль вектора Бюргерса, g – модуль вектора дифракции, ρ – плотность дислокаций, \bar{C} – усредненный коэффициент контраста, f – функция Уилкенса, R_g^* – радиус обрезания.

Наночастицы оксидов моделируются как сферические включения в ферритную матрицу. Наличие сферических включений приводит к возникновению полей смещения и уширению дифракционных профилей. Предполагается, что все нано-

частицы имеют сферическую форму и одинаковый радиус.

Используя уравнения равновесия и соответствующие граничные условия (когерентная граница), получаем поле смещения за пределами сферического включения:

$$u_r(r) = \frac{m(2c_{12}^* + c_{11}^*)}{2c_{12}^* + c_{11}^* + 2(m+1)(c_{11} - c_{12})} \frac{r_0^3}{r^2},$$

где c_{11}^* , c_{12}^* и c_{11} , c_{12} – упругие константы включения и матрицы соответственно, r_0 – радиус включения, m – коэффициент относительного несоответствия кристаллических решеток.

Согласно подходу Кривоглаза [9] профиль интенсивности от сферических включений может быть записан как

$$I_{si}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqL} A^{si}(L) dL,$$

$$A^{si}(L) = \exp\left[2\pi\rho_{np}L^3\psi\left(\frac{HP}{L^2}\right)\right] - \exp[-4\pi W],$$

где ρ_{np} – плотность наночастиц, функция ψ определяется как

$$\psi(x) = 2\pi \int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta (e^{ix\phi(r, \cos\theta)} - 1) \sin\theta,$$

где функция ϕ может быть найдена как

$$\phi(r, \cos\theta) = \frac{1 - r \cos\theta}{(1 + r^2 - 2r \cos\theta)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\cos\theta}{r^2},$$

$2W$ – фактор Дебая-Валлера

$$2W = \frac{8\sqrt{2\pi}}{15} \rho_{np} (HP)^{3/2}.$$

Результаты фитирования экспериментальных профилей интенсивности приведены на рис. 1-4;

полученные физические параметры приведены в таблицах 1-2.

Заключение

Был предложен подход для вычисления микроструктурных параметров из уширения дифракционных профилей вследствие конечного размера кристаллитов, присутствия дислокаций, а также дополнительно учитывающий влияние оксидных наночастиц. Для моделирования уширения от наночастиц было предложено рассматривать их как сферические включения. На основе предложенного подхода были исследованы облученные ионами и необлученные образцы ДУО сталей и получены их микроструктурные параметры. Было установлено, что в результате облучения микроструктурные параметры изменяются незначительно.

Список литературы

1. Verhies K., Almazouzi A., De Wispelaere N., Petrov R. and Claessens S. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. P. 308-311.
2. Klimiankou M., Lindau R. and Möslang A. // J. Cryst. Growth 2003. V. 249. P. 381-387.
3. Oksiuta Z., Olier P., de Carlan Y. and Baluc N. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 393. P. 114-119.
4. Xia Y.P., Wang X.P., Zhuang Z., Sun Q.X., Zhang T., Fang Q.F., Hao T. and Liu C. S. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 432. P. 198-204.
5. Hsiung L., Fluss M., Tumey S., Kuntz J., El-Dasher B., Wall M., Choi B., Kimura A., Willaime F. and Serruys Y. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 409. P. 72-79.
6. De Castro V., Leguey T., Munoz A., Monge M. A., Pareja R., Marquis E. A., Lozano-Perez S. and Jenkins M. L. // J. Nucl. Mater. 2009. P. 449-452.
7. Skuratov V.A., Sohatsky A.S., O'Connell J.H., Kornieieva K., Nikitina A.A., Neethling J.H., Ageev V.S. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 111-114.
8. Skuratov V.A., Uglov V.V., O'Connell J., Sohatsky A.S., Neethling J.H. and Rogozhkin S.V. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 442. P. 449-457.
9. Krivoglaz M.A. X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Grystals. Springer, Berlin, 1996.

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF RADIOACTIVE IRRADIATION ON THE MICROSTRUCTURE OF OXIDE DISPERSION STRENGTHENED STEELS

S. Vlasenko¹⁾, A. Benediktovitch¹⁾, T. Ulyanenkova²⁾, J. O'Connell³⁾, J.H. Neethling³⁾

¹⁾Belarusian State University, Nezavisimosti Avenue 4, Minsk, Belarus

²⁾Rigaku Europe SE, Am Hardtwald 11, Ettlingen, Germany

³⁾Centre for High Resolution Transmission Electron Microscopy, Nelson Mandela Metropolitan University, Port Elizabeth, South Africa
svetlana.vlasenko.bsu@gmail.com, andrei.benediktovitch@atomicus.by

The microstructure of unirradiated and irradiated samples of oxide dispersion strengthened (ODS) steels was investigated by X-ray diffraction in order to determine the influence of radiation on mechanical properties of steels. The microstructural parameters of ODS steels from measured diffraction profiles were evaluated using an approach where the complex oxide nanoparticles ($Y_2Ti_2O_7$ and $Y_4Al_2O_9$) are modeled as spherical inclusions in the steel matrix with coherent boundaries. The proposed method enables processing of diffraction data from materials containing spherical inclusions by treating them as one more source of peak broadening in addition to straight dislocations, and taking into account broadening due to crystallite size and instrumental effects. The microstructural parameters were obtained on the basis of fitting of experimental data by theoretical curve. The parameters of crystallite size distribution modeled by a lognormal distribution function (the median m and the variance σ), the strain anisotropy parameter q , the dislocation density ρ , the dislocation arrangement parameter M , the density of oxide nanoparticles ρ_{np} and the nanoparticle radius r_0 were determined for the ODS steel samples. It was established that irradiation has no significant influence on microstructure. The results obtained for physical parameters are in good agreement with the results of high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

ДИФфуЗИЯ И АГРЕГАЦИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В LiF

А.П. Войтович¹⁾, В.С. Калинов¹⁾, Е.Ф. Мартынович²⁾, А.П. Ступак¹⁾, Л.П. Рунец¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси

пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

²⁾Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,

ул. Лермонтова, 130а, Иркутск, 664033, Россия, filial@ilph.irk.ru

Нанокристаллы фторида лития облучены гамма-квантами при температуре, меньшей температуры подвижности анионных вакансий. Определена кинетика процессов агрегации радиационных дефектов в приповерхностных слоях нанокристаллов во время отжига после облучения. Установлены процессы, которые могут быть использованы для нахождения энергии активации диффузии анионных вакансий. Найдена величина этой энергии в приповерхностных слоях. Для приповерхностных слоев получено соотношение концентраций вакансий и дефектов, состоящих из одной вакансии и двух электронов. Обсуждены причины различий в значениях энергий активации и соотношений концентраций в приповерхностных слоях и объеме кристаллов.

Введение

В настоящее время интенсивно исследуются процессы создания и характеристики наноматериалов и наноструктур. Изучаются радиационные свойства нанокристаллов (НК), включая НК на основе фторида лития (LiF), для определения эффективности их использования в дозиметрии ионизирующего излучения [1, 2]. Предложены также поликристаллические пленки LiF в качестве сенсоров нейтронов [3] и новые детекторы в виде микрокристаллического фторида лития в полимерной матрице для определения высоких доз гамма квантов и электронов [4]. В таких устройствах на основе LiF, как волноводы, пленочные нанокристаллические структуры для записи информации с высоким пространственным разрешением, радиационные дефекты также формируются в приповерхностных и поверхностных слоях кристаллов. Агрегация дефектов в приповерхностных слоях, обеспечиваемая миграцией вакансий, открывает возможности исследования кинетики реакций агрегации при различных температурах и определения энергии активации диффузии для вакансий в таких слоях. В докладе излагаются результаты таких исследований. Проводится выбор реакций, кинетика которых может быть использована для определения энергии активации, и находится величина энергии. Эта величина сравнивается с данными для дефектов в объеме кристаллов. На основании анализа экспериментальных результатов делаются выводы о соотношениях концентраций некоторых типов дефектов в приповерхностных слоях.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились с НК и кристаллическими пластинками фторида лития. НК (размеры $d \leq 1$ мкм) получались путем механической фрагментации части монокристалла. Для удобства работы НК прессовались. Полученные таким образом образцы в дальнейшем будем называть таблетками. Удобными объектами для наблюдения и исследования поверхностных дефектов (ПД) в LiF являются НК, подвергнутые воздействию ионизирующего излучения при температурах T_{irr} , меньших температуры T_v подвижности вакан-

сий. Радиационные дефекты во всех используемых образцах создавались облучением гамма квантами от источника ^{60}Co при температуре жидкого азота $T_{irr} = 77 \text{ K} < T_v$. Определить дозу облучения не представлялось возможным, так как образцы располагались перед источником гамма радиации в металлическом сосуде, заполненном жидким азотом.

Информация о диффузии вакансий извлекалась из зависимостей интенсивностей I фотолюминесценции (ФЛ) от времени t отжига образцов при различных температурах. Измерялась ФЛ продуктов или компонентов реакций, протекающих с участием диффундирующих вакансий. Облученные образцы переносились из дьюара с жидким азотом в термостат, обеспечивающий определенную стабилизированную температуру $T > T_v$, при которой проводились измерения зависимостей $I(t)$. Время перехода от температуры T_{irr} до температур измерения (отжига) T_{ann} составляло 1.5–2.0 мин. Температура T_{ann} варьировалась в диапазоне 288–323 К. Каждая из зависимостей $I(t)$ регистрировалась в течение нескольких часов на спектрофлуориметре SM-2203 (SOLAR, Беларусь) с усреднением сигнала в интервале 2 с. Измерения ФЛ проводились в условиях, когда ее интенсивности пропорциональны концентрациям исследуемых центров свечения. Следовательно, зависимости $I(t)$ дают информацию о кинетике концентраций центров и протекания реакций в процессе отжига образцов.

Измерялись зависимости $I(t)$ для поверхностных центров F_{S2}^+ , F_{S2} и F_{S3}^+ при регистрации на длинах волн $\lambda_{reg} = 890, 770$ и 660 нм и при возбуждении излучением с длинами волн $\lambda_{exc} = 410, 630$ и 560 нм соответственно. Используемый спектрофлуориметр не предназначен для работы в инфракрасной области спектра, где находится свечение центров F_{S2}^- . Поэтому их ФЛ не регистрировалась. Спектры ВФЛ и ФЛ центров F_{S3} сильно перекрываются с аналогичными спектрами других центров, что не позволяло корректно измерять их ФЛ.

Агрегация дефектов и выбор реакций для исследования кинетики

В приповерхностных слоях НК во время отжи-

га протекают следующие реакции с участием вакансий U_a :



Итак, информацию о диффузии вакансий в приповерхностных слоях кристалла можно получать из кинетики реакций агрегации (1) – (4). По причинам, изложенным в предыдущем разделе, нами исследовались только реакции (1) – (3).

На рис. 1 представлены измеренные зависимости интенсивностей ФЛ $I(t)$ от времени отжига для центров F_{S2}^+ , F_{S3}^+ и F_{S2} . Как видно из данных рис. 1а, б, интенсивности ФЛ и, следовательно, концентрации центров F_{S2}^+ , F_{S3}^+ растут в процессе отжига вследствие протекания реакций (1), (3). Наблюдаются две стадии роста: начальная, быстрая и конечная, медленная. Как показывают измерения, достигнутые к концу отжига значения концентраций сохраняются постоянными при комнатных температурах в течение нескольких лет. Концентрация центров F_{S2} на первой стадии кинетики быстро уменьшается и затем, на второй стадии медленно возрастает (рис. 1в). Наблюдаемое уменьшение обусловлено реакцией (3), в которой участвуют центры F_{S2} , созданные во время облучения образцов. Последующий рост определяется процессом, состоящим из реакций (2) и (3).

Некоторые из экспериментальных данных по кинетике изменения концентраций центров во время отжига показаны на рис. 2 в полулогарифмическом масштабе.

Чтобы отобразить рост концентраций центров F_{S2}^+ и F_{S3}^+ , на рис. 2а, б используются величины $\ln[I_{fin} - I(t)]/I_{fin}$, где I_{fin} – конечные значения интенсивностей ФЛ на рассматриваемых стадиях роста. Для представления уменьшения концентрации центров F_{S2} применяются величины $\ln I(t)/I_{max}$, где I_{max} – максимальное значение интенсивности (рис. 2в). Для всех центров кинетика в использованных координатах описывается прямыми линиями. Следовательно, концентрации всех центров изменяются со временем отжига экспоненциальным образом. Это обстоятельство позволяет по зависимостям $I(t)$ находить постоянные τ времени реакций [13]. Времена τ определяются углом наклона прямых на рис. 2. Все данные, показанные на рис. 2, соответствуют первым стадиям кинетики реакций агрегации. Из других полученных результатов следует, что изменения концентраций центров на вторых стадиях кинетики также хорошо моделируются экспоненциальными зависимостями.

Протекание реакций (1) – (4) обеспечивается диффузией подвижных вакансий из исходных положений до своих локализованных партнеров по реакциям. Диффузия ускоряется с повышением температуры отжига. Поэтому с ростом температуры T_{ann} реакции (1) – (4) и изменения концентрации их компонентов и продуктов также должны ускоряться. При этом должны умень-

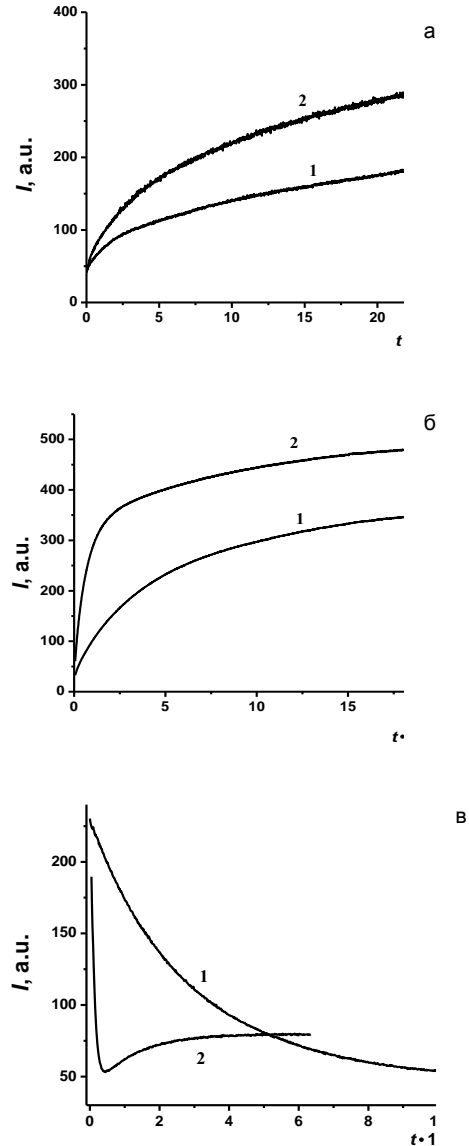


Рис. 1. Изменения интенсивностей ФЛ $I(t)$ для центров F_{S2}^+ (а), F_{S3}^+ (б) и F_{S2} (в) в процессе отжига при температурах $T_{ann} = 288$ (б,1), 289 (а,с,1), 296 (а,2), 298 (б,2), 314 К (с,2).

шаться средние времена τ протекания реакций и, соответственно, увеличиваться наклоны прямых на рис. 2. Для центров F_{S3}^+ и F_{S2} этот вывод экспериментально подтверждается (рис. 2б, в). Измеренные данные для центров F_{S2}^+ демонстрируют совпадение времен τ при температурах отжига 289 и 296 К (рис. 2а). Причиной получения такого результата является следующее обстоятельство. При регистрации ФЛ на длине волны $\lambda_{reg} = 890$ нм измеряются одновременно свечения поверхностных центров F_{S2}^+ , F_{S3}^+ и центров F_2^+ в объеме кристаллов. Это происходит потому, что ФЛ этих типов дефектов имеет перекрывающиеся спектры и возбуждается при воздействии на образцы излучением с $\lambda_{exc} = 410$ нм. Исследования стадий кинетики ФЛ центров F_{S2}^+ и F_2^+ , измерения времен t для этих стадий показывают,

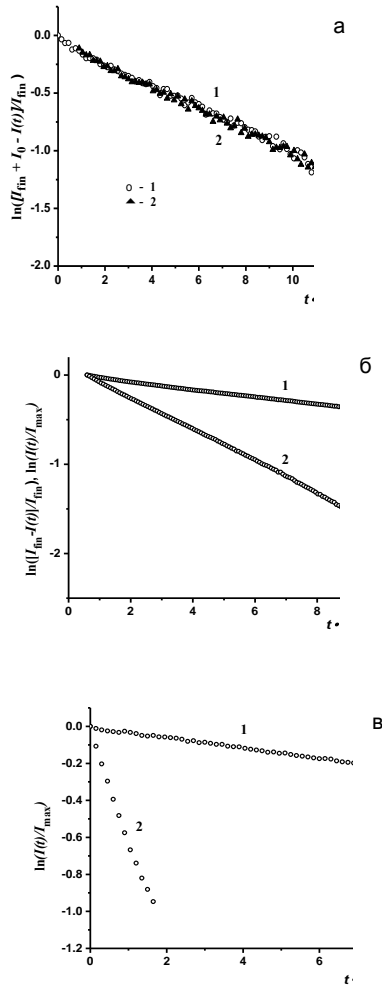


Рис. 2. Зависимости величины $\ln([I_{\text{fin}} - I(t)]/I_{\text{fin}})$ центров F_{S2}^+ (а), F_{S3}^+ (б) и величины $\ln(I(t)/I_{\text{max}})$ для центров F_{S2}^+ (в) от времени отжига при температурах $T_{\text{ann}} = 288$ (б, 1), 289 (а, в, 1), 296 (а, 2), 298 (б, 2), 314 К (в, 2). Все данные для первой стадии кинетики.

что основные искажения в регистрируемые зависимости $I(t)$ для центров F_{S2}^+ вносит ФЛ центров F_2^+ . Таким образом, данные по ФЛ центров F_{S2}^+ не могут быть использованы для изучения кинетики реакции (1) и определения характеристик диффузии вакансий.

DIFFUSION AND AGGREGATION OF NEAR-SURFACE RADIATION DEFECTS IN LIF

A.P. Voitovich¹, V.S. Kalinov¹, E.F. Martynovich², A.P. Stupak¹, L.P. Runets¹

¹B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220072, Belarus, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

²Irkutsk Department of Institute of Laser Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 130a Lermontova Street, 664033 Irkutsk, Russia, filial@ilph.irk.ru

Lithium fluoride nanocrystals are irradiated with gamma quanta at a temperature less than temperature of anion vacancies mobility. The aggregation processes kinetics of radiation defects in near-surface layers of nanocrystals during annealing after radiation is defined. Processes which can be used to find activation energy of anion vacancies diffusion are established. The value of this energy in near-surface layers is found.

Диффузия вакансий в приповерхностных слоях НК является диффузией типа случайных блужданий. Это заключение и экспоненциальный характер зависимостей $I(t)$ (рис. 2) показывают, что в толщине приповерхностного слоя, значительно превышающей расстояние между дефектами, существует статистически равномерное распределение дефектов.

Заключение

В приповерхностных слоях кристаллов фторида лития энергия активации диффузии дефектов намного больше, чем в объеме. Энергия активации для анионных вакансий в приповерхностных слоях составляет 1.0 эВ, в то время как в объеме она равна 0.60 эВ. Следовательно, потенциальный барьер, отделяющий ион фтора в узле решетки от вакантного узла (вакансии), в приповерхностном слое существенно больше, чем в объеме кристалла. В приповерхностных слоях в отличие от объема при комнатных температурах не наблюдается диффузии дефектов, состоящих из двух вакансий и одного электрона. В результате, концентрация таких дефектов остается постоянной длительное время, если образец хранится при комнатной температуре.

После облучения кристаллов при температуре $T_{\text{irr}} < T_v$ в приповерхностных слоях концентрация вакансий намного больше концентрации дефектов, состоящих из одной вакансии и двух электронов. В объеме кристаллов эти концентрации примерно равны. Данный результат является существенной частью фактической базы, необходимой для объяснения особенностей формирования радиационных дефектов в приповерхностных слоях фторида лития.

Список литературы

1. Salah N., Sahare P.D., Rupasov A.A. // J. Lum. 2007. V. 124. № 2. P. 357-364.
2. Salah N. // Rad. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 1. P. 1-10.
3. Kovacs A., Baranyai M., McLaughlin W.L., Miller S.D., Miller A., Fuochi P.G., Lavalle M., Slezsak I. // Rad. Phys. Chem. V. 57, № 3-5 (2000) 691 – 695.
4. Almaviva S., Marinelli M., Milani E., Prestopino G., Tucciarone A., Verona-Rinati C., Angelone M., Lattanzi D., Pillon M., Montereali R.M., Vincenti M.A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 3-5. P. 054501(7).

ДРЕЙФОВЫЕ БАРЬЕРЫ В ПОЛЕ ИК ПОДСВЕТКИ ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ КРЕМНИЯ

А.П. Долголенко

Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, Киев, Украина, odolgolenko@kinr.kiev.ua

Рассчитана температурная зависимость дрейфовых барьеров в n-Si, измеренных в темноте и ИК подсветке за краем собственного поглощения Ge и Si фильтров. В рамках уточненной модели кластеров дефектов рассчитана температурная зависимость концентрации и подвижности электронов при их диффузном движении в высокоомном кремнии, выращенном методом бестигельной зонной плавки, после облучения быстрыми нейтронами реактора.

Введение

В одном из фундаментальных исследований установлено, что быстрые нейтроны создают в кремнии кластеры дефектов, в которых дивакансии являются основными дефектами, стабильными при комнатной температуре [1]. В работе [2] методом молекулярных орбиталей подтверждено представление о двухъямном потенциале дивакансии в нейтральном и заряженном состоянии в кремнии. Другими авторами проведены эксперименты, в которых наблюдаются конфигурационные переходы дивакансии с большей дисторсии в меньшую и наоборот, а также приведены значения энергетических уровней дивакансии в Ge и Si в разных конфигурациях [3, 4]. Дивакансия как пятизарядный двухъямный центр подвержен эффекту Jahn-Teller с характерными электронными полосами инфракрасного поглощения [5] и фотопроводимости. В зависимости от зарядового состояния дивакансии (V_2) в кремнии экспериментально наблюдались основные полосы поглощения: $\lambda = 1.7$ мкм (0.73 эВ) дивакансии в нейтральном состоянии (V_2^0) при 80 K и $\lambda = 1.8$ мкм (0.69 эВ) при комнатной температуре. Основную полосу $\lambda = 3.6$ мкм (0.344 эВ) и IR поглощение вблизи 0.36 эВ ИК - полос: $\lambda = 3.45$ мкм (0.359 эВ), $\lambda = 3.3$ мкм (0.376 эВ) и $\lambda = 3.07$ мкм (0.404 эВ), обусловленное фононным повторением основной полосы $\lambda = 3.6$ мкм, можно связать с переходом V_2^{2-} в возбужденное состояние $E_c - 0.075$ эВ [6]. Полоса $\lambda = 3.9$ мкм (0.32 эВ) связана с фотовозбуждением V_2^+ и экспериментальным наблюдением дырочной фотопроводимости [7].

Эксперимент и результаты

В работе образцы n-Si ($n_0 = 5.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$), выращенные методом бестигельной зонной плавки, исследовались после облучения $3.85 \cdot 10^{12} \text{ н}^0 \text{ см}^{-2}$ флюенсом (Ф) быстрых нейтронов реактора. Облучение проводилось на горизонтальном канале реактора ВВР-М при комнатной температуре при потоке $5 \cdot 10^8 \text{ н}^0 / \text{см}^2 \cdot \text{с}$. Измерение удельной проводимости и постоянной Холла (в темноте и при подсветке инфракрасным светом) проводилось на крестообразных образцах с ~ 1 и ~ 3 % точностью соответственно стандартным компенсационным методом. При измерениях ИК световой поток от глобара и магнитное поле 4.1 Тл были направлены перпендикулярно к площади образца размером 10x4 мм и толщиной 1.0 мм. Интенсивность ИК света за краем собственного поглоще-

ния Ge и Si фильтров изменялась за счет их толщины в пределах (0.5 - 2) мм.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 представлены температурные зависимости кинетических коэффициентов n-Si, измеренных в темноте и при ИК подсветке за краем собственного поглощения Ge и Si фильтров. Подвижность электронов при их диффузном движении в n-Si (рис. 2) описана с учетом температурной зависимости дрейфовых барьеров. В таблице представлены результаты расчета температурных зависимостей концентраций носителей: энергия и концентрация радиационных дефектов.

Расчет кинетических коэффициентов в n-Si

Температурные зависимости эффективной концентрации электронов в n-Si, облученном быстрыми нейтронами, были вычислены в рамках уточненной модели Госсика [8]. Предполагалось, что каждый рассеянный быстрый нейтрон с вероятностью $\Sigma = 0.15 \text{ см}^{-1}$ создает кластер дефектов со среднестатистическим размером $R_1 = 7 \cdot 10^{-9}$ м. При вычислениях учитывалось с вероятностью $\Sigma_1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ перекрытие областей пространственного заряда кластеров дефектов с помощью интеграла перекрытия [9], обусловленное перезарядкой радиационных дефектов.

Вычисленная концентрация дивакансий в различном зарядовом состоянии и их энергетическое положение в запрещенной зоне n-Si представлены в таблице, согласно проведенным измерениям в темноте и при подсветке ИК светом через Si и Ge фильтры толщиной 0,5 и 1 мм. Определено положение при $T = 294$ K уровня Ферми в центре усредненного кластера $\mu = E_c - 0.509$ эВ и протяженность $R_2 = 6.72 \cdot 10^{-5}$ см пространственного заряда. Температурные зависимости подвижности электронов при измерении в темноте и при подсветке ИК светом через фильтры были вычислены в рамках теоретического описания диффузного движения электронов (рис. 1, 2) в проводящей матрице n-Si с учетом полученных температурных зависимостей дрейфовых барьеров. Температурные зависимости дрейфовых барьеров были вычислены в приближении, что $\langle n \rangle / n$ есть только слабая функция дозы облучения быстрыми нейтронами реактора и не зависит от температуры измерения [10]. Холловская подвижность и удельная эффективная проводимость взаимосвязаны через эффективный коэффициент Холла [10] в рамках теории эффективной среды [11].

Величина дрейфового барьера и $\langle n \rangle/n$ определялись при комнатной температуре; эффективный радиус кластеров дефектов в области температур максимальной эффективной проводимости, а проводимость кластеров подбиралась при низких температурах. И только тогда проводились вычисления температурных зависимостей дрейфовых барьеров (рис. 2).

сти, а проводимость кластеров подбиралась при низких температурах. И только тогда проводились вычисления температурных зависимостей дрейфовых барьеров (рис. 2).

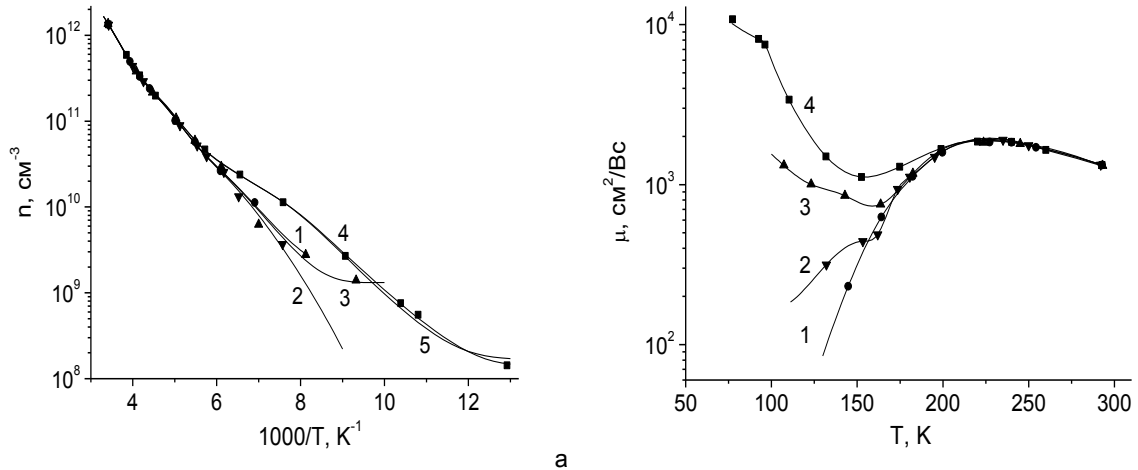


Рис. 1. Температурная зависимость эффективной концентрации (а) и подвижности (б) электронов ($n_0 = 5.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, Fz) в n-Si, облученном быстрыми нейтронами реактора флюенсом $\Phi = 3.85 \cdot 10^{12} \text{ н}^0/\text{см}^2$ при измерении: 1 – в темноте; 2 – через Ge фильтр ($h = 0.5 \text{ мм}$); 3 – через Si фильтр ($h = 1.0 \text{ мм}$); 4 и 5 – через Si фильтр ($h = 0.5 \text{ мм}$) при подсветке инфракрасным светом от глобара. \blacklozenge – экспериментальные значения; линии – расчет с учетом $\Sigma_1 = 4 \cdot 10^{-4}$ и без учета (см. л. 5).

Таблица. Параметры расчета концентрации и энергетического положения радиационных дефектов в запрещенной зоне n-Si образца после облучения и измерений в темноте и при подсветке за краем собственного поглощения Ge и Si фильтров ИК светом глобара.

| Φ , $\text{н}^0/\text{см}^2$ | n_0 , см^{-3} | $E_c - E_a$, эВ | N_d , см^{-3} | N_a , см^{-3} | Толщина Фильтра, мм |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| $3.85 \cdot 10^{12}$ | $5.6 \cdot 10^{12}$ | 0.51 | $5.6 \cdot 10^{12}$ | $1.6 \cdot 10^{12}$ | |
| | | 0.425 | $4.0 \cdot 10^{12}$ | $2.0 \cdot 10^{12}$ | |
| | | 0.39 | $2.0 \cdot 10^{12}$ | $9.0 \cdot 10^{11}$ | |
| | | 0.23 | $1.1 \cdot 10^{12}$ | $1.0 \cdot 10^{12}$ | |
| | | 0.51 | $5.6 \cdot 10^{12}$ | $1.6 \cdot 10^{12}$ | Ge |
| | | 0.425 | $4.0 \cdot 10^{12}$ | $2.0 \cdot 10^{12}$ | $h = 0.5$ |
| | | 0.39 | $2.0 \cdot 10^{12}$ | $9.0 \cdot 10^{11}$ | |
| | | 0.23 | $1.1 \cdot 10^{12}$ | $1.13 \cdot 10^{12}$ | |
| | | 0.51 | $5.6 \cdot 10^{12}$ | $1.6 \cdot 10^{12}$ | Si |
| | | 0.425 | $4.0 \cdot 10^{12}$ | $2.0 \cdot 10^{12}$ | $h = 0.5$ |
| | | 0.39 | $2.0 \cdot 10^{12}$ | $8.5 \cdot 10^{11}$ | |
| | | 0.23 | $1.15 \cdot 10^{12}$ | $4.5 \cdot 10^{11}$ | |
| | | 0.19 | $7.0 \cdot 10^{11}$ | $6.92 \cdot 10^{11}$ | |

Обсуждение

Известно, что $E_c - 0.425 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ принадлежат дивакансии, причем концентрация V_2^{\square} в два раза больше наблюдаемой концентрации V_2^{2-} дивакансий. Такой уровень $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ дивакансии (V_2^{2-}) можно экспериментально наблюдать только при её конфигурационной перестройке, если концентрация дивакансий (V_2^{2-}) в конфигурации с большей дисторсией (Q_1) в два раза больше с меньшей дисторсией (Q_2). Тогда энергия уровня $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ равняется $(0.26 \cdot 2/3 + 0.17 \cdot 1/3)$ [3]. Из таблицы видно, что концентрация обобщенного уровня $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ увеличилась на 13% при подсветке ИК светом за краем собственного поглощения Ge фильтра. Можно предположить, что кванты инфракрасного света с $\lambda = 2.2 \text{ мкм}$ (0.564 эВ) [8] возбуждают электроны из

валентной зоны на обобщенный нейтральный уровень $E_c - 0.503 \text{ эВ}$ дивакансии [3] с энергией $(0.53 \cdot 2/3 + 0.45 \cdot 1/3)$ и с передачей импульса и энергии (0.064 эВ) фонону. Заселенность уровня $E_c - 0.425 \text{ эВ}$ V_2^{\square} увеличивается и, следовательно, будет увеличиваться концентрация обобщенного уровня $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ дивакансии (V_2^{2-}). Свободные дырки захватываются в кластеры дефектов. При подсветке ИК светом за краем собственного поглощения Si фильтра концентрация обобщенного уровня $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ уменьшилась больше чем в два раза. Тогда можно предположить, что кванты ИК света с $\lambda = 1.3 \text{ мкм}$ (0.954 эВ) [12] возбуждают электроны из валентной зоны на уровень дивакансии (V_2^{2-}) в Q_1 конфигурации с большей дисторсией и заселенность $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ уровня уменьшается, а концентрация трижды

заряженной дивакансии [13] $E_c - 0.09$ эВ растет. Когда уровень Ферми пересекает уровень дивакансии ($V_2^{-/0}$), как в нашем случае при комнатной температуре, то дивакансии находятся в трех зарядовых состояниях (0, 1-, 2-), так как обе полосы 0.36 и 0.69 эВ наблюдаются одновременно [5].

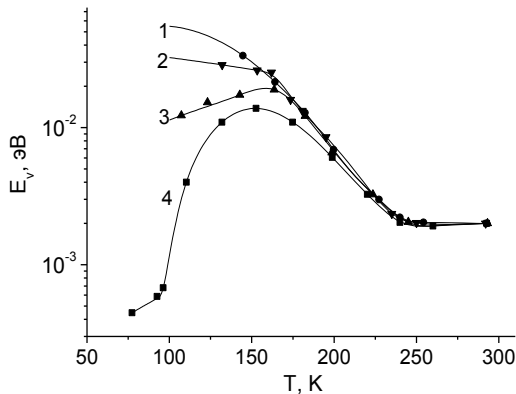


Рис. 2. Температурная зависимость дрейфовых барьеров в проводящей матрице в n-Si ($n_0 = 5.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, Fz), облученном быстрыми нейтронами реактора флюенсом $\Phi = 3.85 \cdot 10^{12} \text{ н}^0 \text{ см}^{-2}$ при измерении: 1 – в темноте; 2 – через Ge фильтр ($h = 0.5$ мм); 3 – через Si фильтр ($h = 1.0$ мм); 4 – через Si фильтр ($h = 0.5$ мм) при подсветке инфракрасным светом от глобара. ♦ - расчетные значения E_v при $\langle n \rangle / n$: 1 – 0.9315; 2 – 0.9326; 3 – 0.9337; 4 – 0.9361; линии – огибающие кривые.

Кванты ИК света $\lambda = 1.8$ мкм (0.69 эВ) фотовозбуждают электроны из валентной зоны на уровень ($V_2^{-/0}$) дивакансии, а $\lambda = 3.6$ мкм (0.344 эВ) переводят их на возбужденный уровень ($V_2^{2-/}$) дивакансии $E_c - 0.065$ эВ. Кванты ИК света $\lambda = 2.85$ мкм (0.435 эВ) фотовозбуждают электроны с уровня дивакансии ($V_2^{-/0}$) в зону проводимости. Возможно, поэтому рассчитанная концентрация дивакансии ($V_2^{-/0}$) не изменяет своей концентрации при подсветке ИК светом за краем собственного поглощения через Ge и Si фильтры. Но проявляется уровень дивакансии, модифицированной углеродом $E_c - 0.19$ эВ ($CV_2^{2-/}$), а концентрация уровня $E_c - 0.39$ эВ ($CV_2^{-/0}$) только слегка уменьшается. Не исключено, что увеличение концентрации обобщенного уровня $E_c - 0.23$ эВ дивакансии связано с фотовозбуждением конфигу-

рационного перехода дивакансии ($V_2^{2-/}$) с большей дисторсии в меньшую дисторсию.

Заключение

Рассчитаны в n-Si, облученном быстрыми нейтронами, кинетические коэффициенты после холловских измерений в темноте и при подсветке ИК светом за краем собственного поглощения Ge и Si фильтров. Определены параметры кластеров дефектов и дрейфовые барьеры в проводящей матрице образцов. Рассмотрено влияние известных полос ИК поглощения, которые могут быть ответственны за изменение заселенности дважды отрицательно заряженной дивакансии в кремнии. Предполагается, что основными дефектами в кластерах являются дивакансии в конфигурации с большей дисторсией. Подсветка инфракрасным светом приводит к росту подвижности электронов, но и уменьшает перекрытие областей пространственного заряда кластеров дефектов.

Список литературы

1. Watkins G.D., Corbett J.W. // Phys. Rev. 1965. V. 138. № 2A. P. 543. P. 555.
2. Моливер С.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 3. С. 404-410.
3. Долголенко А.П. // Ядерная физика та енергетика. 2013. Т. 14. № 2. С. 163-171.
4. Долголенко А.П. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2013. № 5. С. 37-42.
5. Carton-Merlet F., Pajot B., Don D.T., Porte C., Clerjand B. and Mooney P.M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 2239-2255.
6. Лаппо М.Т. и Ткачев В.Д. // ФТП. 1970. Т. 4. № 11. С. 2192-2195.
7. Войтенко В.А., Мальханов С.Е. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. В.2(8). С. 707.
8. Dolgolenko A.P., Fishchuk I.I. // Phys. Stat. Sol. (A). 1981. V. 67. P. 407.
9. Dolgolenko A.P., Litovchenko P.G., Varentsov M.D., Gaidar G.P., Litovchenko A.P. // Phys. Stat. Sol. (B). 2006. V. 243. № 8. P. 1842-1852.
10. Долголенко А.П. // Ядерная физика и атомная энергетика. 2011. Т. 12. № 2. С. 167-172.
11. Morrel H. Cohen and Joshua Jortner. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. № 15. P. 696 - 698.
12. Акулович Н.И., Петров В.В., Ткачев В.Д. // ФТП. 1976. Т. 10. № 6. С. 1038-1044.
13. Долголенко А.П. // Ядерная физика та енергетика. 2013. Т. 14. № 4. С. 377-383.

DRIFT BARRIERS IN THE FIELD OF IR-ILLUMINATION N-SI IRRADIATED BY FAST NEUTRONS REACTOR

A.P. Dolgolenko

Institute for nuclear research of NAS of Ukraine, Prospect Nauky, 47, Kiev, Ukraine, odolgolenko@kinr.kiev.ua

The temperature dependence of the drift barriers in n-Si measured in the dark and under IR - illumination for the intrinsic absorption edge of Ge and Si filters was calculated. The behavior of the electron mobility in their diffusive motion in the high - resistance silicon grown by floating zone melting, after irradiation with fast neutrons reactor was described. In the framework of the improved model of defect clusters the calculation of temperature dependence of the electron concentration in silicon samples has been carried out. The temperature dependence of Pekar C.I. correction within the description of the electron mobility in silicon is using.

ОБОБЩЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ ДИВАКАНСИИ ПРИ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ПЕРЕСТРОЙКЕ В КРЕМНИИ

А.П. Долголенко

Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, Киев, Украина, odolgolenko@kinr.kiev.ua

Математически описана температурная зависимость концентрации носителей в кремнии, связанная с перезарядкой дважды отрицательной и положительно заряженной дивакансии в процессе ее конфигурационной перестройки из одной конфигурации с большей дисторсии в меньшую дисторсию и обратно. Доказано, что экспериментальное наблюдение обобщенных уровней $E_c - 0.23$ эВ, $E_c - 0.11$ эВ и $E_v + 0.283$ эВ дивакансии (V_2) возможно только в процессе ее конфигурационной перестройки. Показано, что концентрация экспериментально наблюдаемых обобщенных уровней дивакансии определяется не только видом ядерного излучения, но и зависит от введения точечных дефектов межузельного типа. Определена концентрация и зарядовое состояние обобщенных уровней дивакансии.

Введение

Дивакансия является одним из основных дефектов, созданных облучением ядерными частицами, благодаря своим фундаментальным характеристикам [1] наиболее интенсивно изучалась в кремнии как экспериментально, так и теоретически. Дивакансии V_2^+ и V_2^- были определены их EPR спектрами (Si G6 и Si G7), а положение в запрещенной зоне кремния V_2^{2-} было постулировано. Georg Watkins подводя итоги 40-летнему развитию радиационной физики указал положение трёх: $E_c - 0.23$ (V_2^{2-}), $E_c - 0.42$ (V_2^{1-}) и $E_v + 0.21$ (V_2^{2+}) уровней дивакансии в Si. Ненарушенная конфигурация V_2 имеет D_{3d} точечно-групповую симметрию с высокой симметричной осью вдоль четырех эквивалентных $\langle 111 \rangle$ направлений, которая при низких температурах (≤ 20 K) релаксирует в C_{2h} симметрию. Переключение связи между тремя идентичными Jahn-Teller (JT) дисторсиями, имеющими энергетический барьер между любыми из двух конфигураций, около 0,06 эВ [1]. В работе [2] определено, что при повышенных температурах для V_2^+ при 110 K и для V_2^- при 70 K скорость электронных переключений между членами триплетных эквивалентных JT направлений дисторсии такая высокая, что дисторсия каждой конфигурации является динамично "усредненной", а эффективная симметрия увеличивается до D_{3d} . Обосновав теоретически авторы [3] высказали принципиальную возможность иметь оба V_2^{2-} (D_{3d}) и V_2^{2-} (C_{2h}) дефектные состояния в n - Si, облученного энергетическими частицами. При этом фонона - ассистируемые переходы имеют место между этими двумя состояниями и наблюдались экспериментально в p-Si [4]. Причем V_2^{2-} (C_{2h}) состояние, вероятно, будет более низким по энергии, чем V_2^{2-} (D_{3d}) состояние. Наблюдалось отклонение от 1:1 отношения концентраций между $V_2^{-/0}$ и $V_2^{2-/1-}$, которое наблюдалось при γ - облучении [5], а в случае облучения ионами различной массы [6] уровень $E_c - 0.23$ (V_2^{2-}) даже исчезал.

Метод молекулярных орбиталей подтвердил результаты метода функционала плотности и представление о двухъямном потенциале дивакансии в нейтральном и заряженном состоянии в кремнии. Разность энергий между абсолютным и метастабильным минимумами адиабатической энергии нейтральной дивакансии была определена значением 0,07 эВ [7]. Это позволило в работе [8] обосновать энергетические уровни дива-

кансии во второй конфигурации с меньшей Jahn-Teller дисторсией.

Цель работы - описать температурную зависимость концентрации носителей, связанную с перезарядкой дважды отрицательной и положительно заряженной дивакансии в процессе конфигурационного перехода из одной конфигурации в другую и наоборот, и определить концентрацию и заряд обобщенных электронных уровней дивакансии в кремнии.

Обсуждение модельных расчетов

Рассмотрим полупроводник p-Si, легированный атомами бора с некомпенсированной концентрацией N_a , в области температур от комнатной до температуры жидкого азота. Пусть имеются дивакансии в двух конфигурациях донорного типа с концентрацией $N_d < N_a$. И p-Si будем считать невырожденным ($N_a < 10^{14}$ см⁻³). Тогда при повышении температуры образца p-Si от 77 K будем иметь некоторую концентрацию дырок в валентной зоне за счет теплового возбуждения дырок с уровня E_d в проводящей матрице $p_1(T)$. Из решения квадратичного уравнения, которое вытекает из условия электронейтральности, получим температурную зависимость концентрации дырок в образце [9]:

$$p_1(T, E_d) = \frac{1}{2} (N_a - N_d - p_{11}(E_d)) \left(\sqrt{1 + \frac{4N_a p_{11}(E_d)}{(N_a - N_d - p_{11}(E_d))^2}} + 1 \right)$$

$$p_{11}(E_d) = g N_v(T) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (1)$$

где $g = 2$ - фактор вырождения донорного уровня в p-Si; N_d - концентрация донорных дефектов; $p_{11}(E_d)$ - концентрация дырок в валентной зоне образца p-Si, когда уровень Ферми совпадает с уровнем E_d в проводящей матрице.

Предполагалось, что в случае отсутствия статистического взаимодействия между уровнями радиационных дефектов, концентрацию носителей в проводящей матрице p-Si можно определить, если вычислить суммарную концентрацию дырок $\Sigma^1 p(T, E_i)$, которые будут поставляться в валентную зону при ионизации донорных уровней дивакансии:

$$p(T) = \sum_i p_i(T, E_i) - p_{00} + N_D, \quad (2)$$

где $i=2$ - присутствуют в проводящей матрице два донорных уровня дефектов; p_{00} - начальная концентрация дырок в p-Si; N_D - концентрация самого глубокого донорного уровня.

В случае n-Si, если заменить доноры на акцепторы, а акцепторы на доноры, аналогично уравнению (1) и (2) получим концентрацию электронов в зоне проводимости n-Si при повышении температуры образца от 77 К.

В p-Si экспериментально наблюдался конфигурационный переход (V_2^+) из большей дисторсии в меньшую дисторсию при равенстве концентрации уровней дивакансии $E_v+0.365$ и $E_v+0.20$ эВ, но и появление между ними уровня $E_v+0.283$ эВ в отсутствии равенства [4]. Но, как можно показать на основе уравнений (1) и (2), эти уровни далеко

разнесены в запрещенной зоне кремния, и появление этого уровня не возможно.

Но дивакансии могут переходить из одной конфигурации в другую. В процессе понижения температуры p-Si и перезарядки $E_v+0.365$ эВ уровня дивакансии изменяют свою конфигурацию при захвате дырки и увеличивают концентрацию дивакансий с уровнем $E_v+0.20$ эВ. Математически это можно описать как уменьшение концентрации доноров в первой конфигурации дивакансии и их добавление к концентрации доноров во второй конфигурации дивакансии с соответствующей каждой конфигурации энергии активации. Действительно, тогда появляется обобщенный уровень $E_v+0.283$ эВ дивакансии как совместная перезарядка этих уровней с различной дисторсией (см. рис. 1а, б). Кроме того при этом наблюдаются и донорные уровни $E_v+0.365$ эВ и $E_v+0.20$ эВ дивакансии, которые уже изменили свое зарядовое состояние.

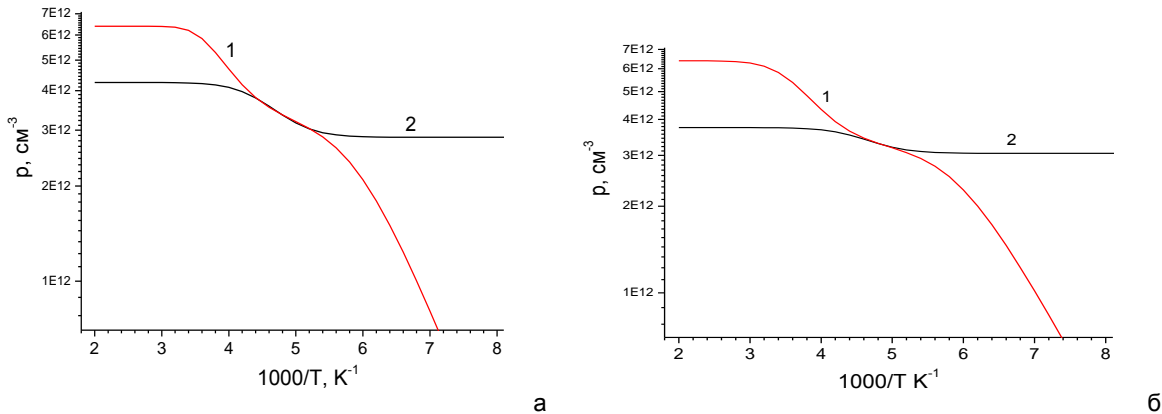


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации дырок в p-Si ($p_0 = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) при наличии донорных уровней: 1 - $E_v+0.365$ эВ и $E_v+0.20$ эВ дивакансии в первой и второй конфигурации; 2 - $E_v+0.283$ эВ обобщенного уровня дивакансии. Вероятность конфигурационного перехода ($\Delta p_d/N_d$) дивакансии из первой конфигурации во вторую: а - 1; б - 0.5.

Таблица 1. Параметры расчета концентрации дырок в p-Si ($p_0=6.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) при наличии донорных уровней дивакансии в первой и второй конфигурации в отношении 0.5 и 1.0 и обобщенного уровня дивакансии

| N_{a_i} см^{-3} | N_{d_i} см^{-3} | Δp_{d_i} см^{-3} | $E_v+E_{d_i}$ эВ | Отношение концентраций |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| $6.4 \cdot 10^{12}$ | $3.2 \cdot 10^{12}$ | $-3.2 \cdot 10^{12}$ | 0.365 | $N_d(0.365)/N_d(0.2)$ |
| $3.2 \cdot 10^{12}$ | $3.2 \cdot 10^{12}$ | $+3.2 \cdot 10^{12}$ | 0.20 | =0.5 |
| $4.25 \cdot 10^{12}$ | $1.4 \cdot 10^{12}$ | | 0.283 | $\Delta p_d/N_d=1.0$ |
| $6.4 \cdot 10^{12}$ | $3.2 \cdot 10^{12}$ | $-1.6 \cdot 10^{12}$ | 0.365 | $N_d(0.365)/N_d(0.2)$ |
| $3.2 \cdot 10^{12}$ | $1.6 \cdot 10^{12}$ | $+1.6 \cdot 10^{12}$ | 0.20 | =1,0 |
| $3.75 \cdot 10^{12}$ | $7 \cdot 10^{11}$ | | 0.283 | $\Delta p_d/N_d=0.5$ |

При температурах, при которых обычно проводятся измерения в n-Si время переориентации дивакансии [1] значительно меньше времени перезарядки дефекта. Поэтому при понижении температуры V_2^{2-} в первой конфигурации еще не захватив электрон на уровень $E_c-0.261$ эВ, уже конвертировала во вторую конфигурацию, увеличив концентрацию дивакансий с уровнем $E_c-0.17$ эВ. Поэтому в n-Si экспериментально $E_c-0.261$ эВ уровень не наблюдается. Мы можем математически это учесть путем уменьшения концентрации доноров (рис. 2 а, б). При γ - облучении наряду с обобщенным $E_c-0.23$ эВ уровнем $V_2^{2-/-}$ создаётся

обобщенный уровень $E_c-0.11$ эВ ($V_2^{3-/2-}$) как результат равновероятного виртуального захвата электрона на уровни $E_c-0.09$ эВ и $E_c-0.17$ эВ V_2 с большей и меньшей дисторсией.

Экспериментально наблюдалось, что в случае облучения кремния ионами с различными массами уменьшается концентрация дефектов с уровнем $E_c-0.23$ эВ [6]. Можно предположить, что введение большей концентрации дефектов межузельного типа создает дополнительную деформацию решетки кремния и таким образом уменьшается концентрация дивакансий, которые могут конвертировать из первой конфигурации (C_{2h}) во

вторую (D_{3d}). Математически это достигается уменьшением концентрации дивакансий, пере-

шедших во вторую конфигурацию с меньшей дис- торсией Яна-Теллера (см. рис. 16 и 26).

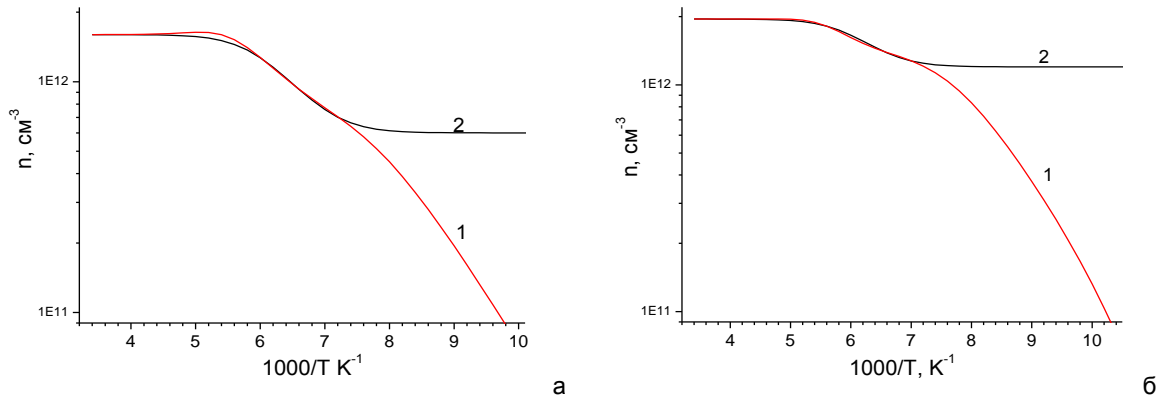


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации электронов в n-Si ($n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) при наличии акцепторных уровней: 1 - $E_c - 0.26 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.17 \text{ эВ}$ дивакансии в первой и во второй конфигурации; 2 - $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ обобщенного уровня дивакансии. Вероятность конфигурационного перехода ($\Delta n_a / N_a$) дивакансии из первой конфигурации во вторую: а – 1; б – 0.5.

Таблица 2. Параметры расчета концентрации электронов в зоне проводимости в n-Si ($n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) при наличии акцепторных уровней дивакансии в первой и во второй конфигурации в отношении 2.0 и обобщенного уровня дивакансии.

| N_{d_3} см^{-3} | N_{a_3} см^{-3} | Δn_{a_3} см^{-3} | Δn_{d_3} см^{-3} | $E_c - E_a$, эВ | Отношение концентраций |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| $2.1 \cdot 10^{12}$ | $1.4 \cdot 10^{12}$ | $-1.4 \cdot 10^{12}$ | $-5 \cdot 10^{11}$ | 0.26 | $N_a(0.26)/N_a(0.17)$ |
| $7 \cdot 10^{11}$ | $7 \cdot 10^{11}$ | $+1.4 \cdot 10^{12}$ | | 0.17 | $=2$ |
| $1.6 \cdot 10^{12}$ | $1.0 \cdot 10^{12}$ | | | 0.23 | $\Delta n_a / N_a = 1.0$ |
| $2.1 \cdot 10^{12}$ | $1.4 \cdot 10^{12}$ | $-7 \cdot 10^{11}$ | $-1.5 \cdot 10^{11}$ | 0.26 | $N_a(0.26)/N_a(0.17)$ |
| $1.5 \cdot 10^{12}$ | $7 \cdot 10^{11}$ | $+7 \cdot 10^{11}$ | | 0.17 | $=2$ |
| $1.95 \cdot 10^{12}$ | $7.5 \cdot 10^{11}$ | | | 0.23 | $\Delta n_a / N_a = 0.5$ |

Список литературы

1. Watkins G.D., Corbett J.W. // Phys. Rev. 1965. V. 138. № 2A. P. 543-555.
2. Sieverts E.G., Muller S.H. and Ammerlaan C.A J. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 12. P. 6834.
3. Lindelfelt U., Yong-Liang Wang. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 6. P. 4107-4112.
4. Долголенко А.П. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2012. Т. 5(81). С. 13-20.
5. Moll M., Feick H., Fretwurst E., Lindstrom G., Schutze C. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 1997. V. 388. № 3. P. 335 - 339.
6. Svensson B.G. and Mohadjeri B., Hallen A., Svensson J.H., Corbett J.W. // Phys. Rev. B. 1991. V.43. № 3. P. 2292 - 2298.
7. Маливер С.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 3. С. 404-410.
8. Долголенко А.П. // Ядерная Физика та енергетика. 2013. Т. 14. № 2. С. 163-171.
9. Dolgolenko A.P., Fishchuk. I.I. // Phys. Stat. Sol. (A). 1981. V. 67. P. 407-411.

GENERALIZED ELECTRONIC LEVELS OF DIVACANCY WHEN THE CONFIGURATION CONVERSION IN SILICON

A.P. Dolgolenko

Institute for nuclear research of NAS of Ukraine,
Prospect Nauky, 47, Kiev, Ukraine, odolgolenko@kinr.kiev.ua

Mathematically describes the temperature dependence of the carrier concentration in silicon associated with recharging of double-negative and positively charged divacancy in the process of its configuration adjustment from one configuration with more distortion at lower distortion and back. It is proved that the experimental observation of the generalized levels $E_c - 0.23 \text{ eV}$, $E_c - 0.11 \text{ eV}$ and $E_v + 0.283 \text{ eV}$ of divacancy (V_2) is possible only in the process of its configuration adjustment. It is shown that the concentration of experimentally observable generalized levels of divacancy is determined not only by nuclear radiation, but also depends on the introduction of point defects interstitial type. The concentration and charge state of generalized levels of divacancy was defined.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ И ОБЛУЧЕННЫХ СВЕТОДИОДОВ GaP

О.В. Конорева, Е.В. Малый, И.В. Петренко, М.Б. Пинковская, В.П. Тартачник
 Институт ядерных исследований НАН Украины,
 пр. Науки, 47, Киев, 03028, Украина, myrglory@yahoo.com, evgen.malyj@gmail.com

Исследовались серийные красные (GaP:Zn,O) и зеленые (GaP:N) светодиоды, облученные при комнатной температуре электронами с $E = 2$ МэВ в импульсном режиме. Измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) в интервале температур 77 - 300 К. При низких температурах ($T < 90$ К) и малых токах ($I < 10$ мА), кроме описанной в литературе S-образной нестабильности, найден дополнительный участок отрицательного сопротивления. Обнаружено, что обратный ток обусловлен туннелированием носителей при $U_{обр} \leq 9$ В и лавинным умножением – при $U_{обр} \geq 13$ В; в пределах $U_{обр} = 9 - 13$ В принимают участие оба механизма. Возрастание тока в области высоких напряжений ($U_{обр} > 19$ В) ограничивается сопротивлением базовой части диода. При значительных обратных токах ($I > 1$ мА) облучение диодов приводит к смещению обратных вольт-амперных характеристик (ВАХ) в сторону больших напряжений.

Введение

Фосфид галлия – широкозонный полупроводник, на базе которого получают источники видимого света. На данном этапе его рекомбинационные свойства достаточно изучены, что позволяет кристалл и приборы на его основе считать модельными объектами для исследования влияния внешних факторов на оптоэлектронные характеристики. На пути повышения квантового выхода диодов GaP лежит проблема снижения концентрации безызлучательных уровней в кристалле, решение которой невозможно без накопления информации о свойствах структуры. Пучки ускоренных частиц – удобный инструмент для их контролируемого введения, изменения вида и концентрации. С помощью проникающего излучения можно корректировать и унифицировать характеристики приборов.

Генерация световых мощностей – основная функция светодиодов. Однако, принимая участие в формировании, обработке и передаче информационных потоков, они могут поддаваться влиянию значительных обратных напряжений. Известно [1], что в диодах GaP при обратном смещении возникают микроплазмы – точечные источники излучения широкого спектрального диапазона, которые увеличивают уровень шумов прибора и могут быть причастными к формированию паразитных сигналов, сбоев в работе, отказов и ложных срабатываний контрольно-регулирующей аппаратуры [2]. Не менее серьезной угрозой для нормальной работы электронных модулей и оптоэлектронных схем является случай, когда в результате совокупного взаимодействия многочисленных микроплазм на ВАХ возникает резкий участок лавинного умножения носителей, ток возрастает на несколько порядков и возникает опасность короткого замыкания. При обратном смещении, одновременно с лавинным механизмом, может также проявляться влияние туннелирования носителей, особенно нежелательное для высокочастотных цепей.

Анализ отклонений ВАХ от типичных зависимостей $I(U)$ дает возможность обнаружить причины аномалий, разработать методы неразрушающего влияния на факторы, способствующие их возникновению, предложить способы унификации и модификации характеристик приборов, работающих на основе внутреннего усиления тока в области лавинного пробоя (лавинные фотодиоды,

транзисторы, лавинно-пролетные диоды, стабилитроны) [1, 3].

Прогнозирование радиационной устойчивости современных контрольно-регулирующих устройств и технологическое использование пучков быстрых частиц с целью коррекции параметров приборов в нужном направлении – актуальные задачи в случае работы в условиях проникающего излучения.

Эксперимент

Исследовались светодиоды из фосфида галлия, изготовленные эпитаксиальным способом на подложке, полученной из выращенного методом Чохральского монокристалла – зеленые GaP (N) и красные – GaP (Zn,O) светодиоды. Измерения ВАХ проводились в интервале температур 77 - 300 К автоматизированным комплексом в режиме генератора тока и генератора напряжения. Облучение электронами проводилось на ускорителе ИЛУ-6 в импульсном режиме при температуре, не превышающей комнатную.

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что при малых дозах облучения ($\Phi = 10^{14} - 10^{15}$ э/см²) в области незначительных положительных смещений диодов (~ до 3 В) прямой ток через p-n-переход возрастает (рис. 1а).

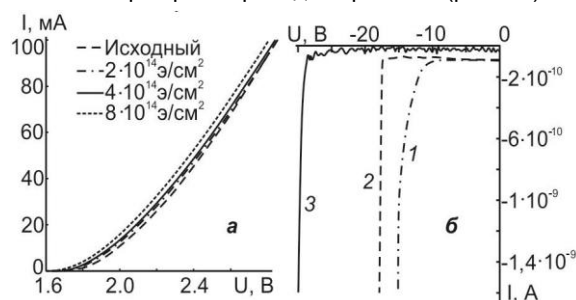


Рис. 1. ВАХ зеленого светодиода при $T = 300$ К после облучения разными дозами электронов: а – прямые, б – обратные (1 - $8 \cdot 10^{14}$ э/см²; 2 - $1,2 \cdot 10^{15}$ э/см²; 3 - $8 \cdot 10^{16}$ э/см²).

Величины обратных токов насыщения I_s как красных, так и зеленых диодов близки к 10^{-10} А; электронное облучение частично стабилизирует эту ветку ВАХ, сдвигая пробойную часть в область больших отрицательных напряжений (рис.1-б). Очевидно, что подобное «улучшение»

ВАХ под действием радиации обусловлено падением подвижности носителей тока в облученных образцах, которое приводит к уменьшению длины свободного пробега [4]. Нестабильности, характерные для больших доз (рис. 1б, кривая 3) порождаются микроплазменными пробоями.

На рис. 2 показан типичный вид обратной ветви ВАХ красного диода при комнатной и азотной температурах. Охлаждение образца до 77 К приводит к сдвигу кривой в сторону меньших напряжений; при этом на зависимости $I(U)$ выделяется область резкого возрастания тока до -30 мА и более пологий участок при больших смещениях.

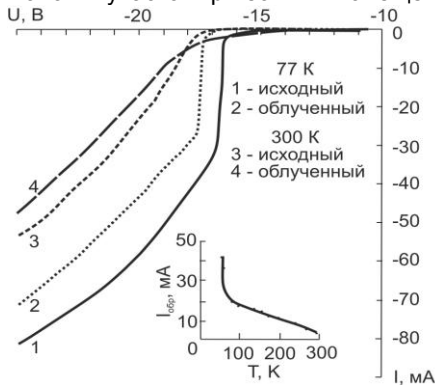


Рис. 2. Обратные ветви ВАХ исходного и облученного электронами ($E = 2$ МэВ, $\Phi = 8 \cdot 10^{14}$ э/см²) красного GaP-диода при комнатной и азотной температурах для интервала токов $I = 0 - 90$ мА. На вставке показана температурная зависимость обратного тока на участке лавинного пробоя.

Известно, что при напряжении $U_1 > \frac{6E_g}{q}$ основным механизмом пробоя является процесс лавинного умножения носителей; если $U_2 < \frac{4E_g}{q}$ – протекание тока обусловлено туннелированием [5]. Для фосфида галлия ($E_g^{300K} = 2,24$ эВ) $U_1 \approx 13$ В, $U_2 \approx 9$ В – значит участок в пределах $I = 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ А вероятнее всего связан с формированием лавины. Дополнительным подтверждением существования лавинного механизма пробоя являются как температурный сдвиг этого участка, так и резкое уменьшение его величины при 300 К (рис. 2, вставка). Когда температура достигает комнатной, в области лавинного пробоя зависимость тока через p - n -переход от напряжения на нем задается соотношением Миллера [1]:

$$I = \frac{I_0}{1 - \left(\frac{U}{U_n}\right)^n} \quad (1)$$

где U_n – напряжение лавинного пробоя, при котором коэффициент умножения носителей $\mu = I/I_0$ приближается к бесконечности; I_0 – ток, входящий в область пространственного заряда. Численный показатель $n = 5$ свойственен электронам, $n = 3$ – дыркам.

Оценки показывают, что когда $n = 5$, величина тока I в конце пробойного участка составляет $2,58 \cdot 10^{-2}$ А; если же $n = 3$, то $I = 4,24 \cdot 10^{-2}$ А. Следовательно, пробой в пределах $I \approx 0,1 - 3 \cdot 10^{-2}$ А обеспечивают оба вида носителей, причем электронная компонента преобладает. Пологая часть

кривой $I_{обр}(U)$ ($I = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 7 \cdot 10^{-2}$) может быть подана в виде линейной функции $I = 10^{-2}(-10,54 + 0,61U)$ с наклоном $R_6 = 162$ Ом.

Выполнение закона Ома неопровержимо свидетельствует о решающем влиянии сопротивления базы на прохождении тока. Облучение диода электронами с $E = 2$ МэВ, $\Phi = 8 \cdot 10^{14}$ э/см² приводит к сдвигу кривой $I_{обр}(U_{обр})$ в сторону больших напряжений, что в значительной мере проявляется в низкотемпературной области (рис. 2). В интервале 100 - 300 К температурная зависимость величины обратного тока – линейна. В пределах 77 – 300 К $I_{обр}$ уменьшается лишь в два раза, что обусловлено небольшой дозой облучения. Тенденция к уменьшению величины $I_{обр}$ в результате облучения, очевидно, является следствием влияния радиационных дефектов на подвижность носителей.

Необходимо отметить, что преобладание лишь одного из механизмов пробоя – лавинного или туннельного – на ВАХ не наблюдается. Подтверждением сделанного вывода могут служить кривые $I_{обр}(U_{обр})$, снятые при температурах 77 К и 300 К в широком диапазоне токов и напряжений (рис. 3)

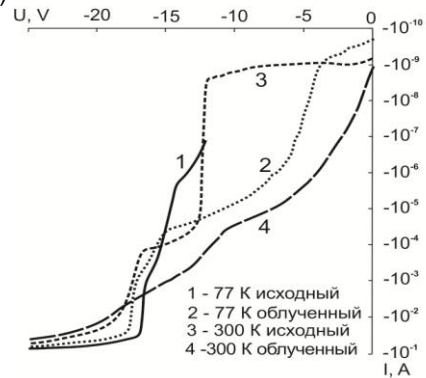


Рис. 3. Обратные ветви ВАХ исходного и облученного электронами красного GaP-диода при комнатной и азотной температурах в пределах $I = 10^{-10} - 10^{-1}$ А.

За направлением температурного сдвига можно определять влияние определенного механизма на формирование участка ВАХ. Если речь идет об туннельных токах, следует иметь в виду, что происходит не зона-зонное туннелирование, а туннельный переход носителей из зоны разрешенных энергий на дефектные состояния, возможный лишь при совпадении уровня носителя с положением уровня дефекта. В нашем случае внешнее напряжение является фактором, изменяющим энергию носителя. Поскольку близко расположенных уровней в запретной зоне может быть несколько, возникают точки пересечения ВАХ, разделяющие лавинные и туннельные области.

На рис. 4 показаны обратные ВАХ зеленых GaP-светодиодов, полученные при разных температурах. Их главной особенностью, в отличие от красных диодов (рис. 3), является отсутствие пробойных участков в низкотемпературной области (почти до $U = -10$ В, за исключением ВАХ при 300 К), что свидетельствует о более высоком уровне совершенства p - n -перехода.

Можно предположить, что изоэлектронный атом замещения N_p зеленых образцов деформирует потенциал решетки в меньшей мере, чем парное замещение $Zn_{Ga}-O_p$ в красных. При высоких уровнях легирования, необходимых для обеспечения достаточной величины квантового выхода, вероятно возникновение скоплений пар $Zn-O$, способных как деформировать края зон, так и выполнять роль локальных центров туннелирования зона-дефект-зона.

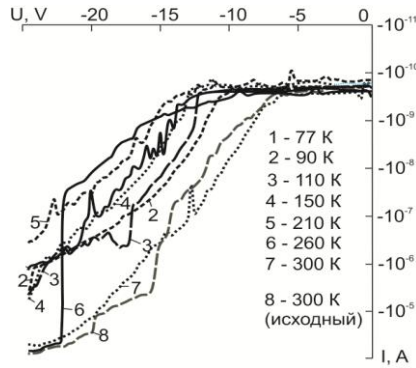


Рис. 4. Обратные ветви ВАХ зеленых светодиодов GaP, облученных электронами ($E = 2$ МэВ, $\Phi = 8 \cdot 10^{14}$ э/см²) при различных температурах в интервале $I = 10^{-10}$ - 10^{-4} А

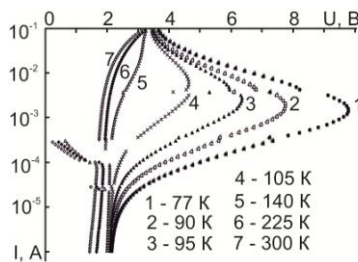


Рис. 5. ВАХ зеленого диода GaP:N для прямого тока при различных температурах.

Как известно, в диодах GaP при низких температурах ($T \leq 90$ К) возникает участок отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), природа которого обсуждалась в работах [6-8]. Использование прецизионных методик измерения ВАХ позволило обнаружить еще одну область нестабильности, расположенную ниже (рис. 5). При $T \leq 90 - 110$ К в зеленых диодах она не проявляется.

Из-за отсутствия необходимой информации о нарушениях структуры в обедненной части p - n -перехода прийти к однозначному выводу о меха-

низме ее формирования пока сложно. Одним из возможных вариантов причины возникновения неустойчивости может быть эффект двойной инжекции носителей тока в обедненную область перехода. Тогда выход диода из состояния ОДС при $T \leq 150$ К вероятнее всего обусловлен заполнением рекомбинационного уровня, ответственного за формирование отрицательной проводимости.

Заключение

Обнаружено «улучшение» электрических характеристик светодиодов GaP в пределах доз облучения ($\Phi = 10^{14} - 10^{15}$ э/см²), проявляющееся в виде возрастания прямых токов при малых напряжениях (~ до 3 В) и смещения пробойной ветки ВАХ в область больших напряжений.

Обнаружено, что на обратных ВАХ зеленых и красных GaP-светодиодов существуют участки туннельного и лавинного пробоев. В пределах $I \approx 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-2}$ А протекание тока обеспечивается участием обоих видов носителей, причем электронная компонента преобладает. При $I > 3 \cdot 10^{-2}$ А основную роль в механизме протекания тока играет сопротивление базы диода; среднее значение этой величины близко к $R_b = 162$ Ом. Облучение диодов GaP приводит к уменьшению обратных токов.

При низких температурах ($T \leq 90$ К) в диодах GaP зафиксировано существование дополнительного участка ОДС. Высказано предположение о возможном участии в ее формировании глубокого рекомбинационного уровня.

Список литературы

1. Грехов И.В., Сережкин Ю.Н. Лавинный пробой p - n перехода в полупроводниках. Л.: Энергия, 1980. 150 с.
2. Гришин Ю.Г., Друзенко Н.В., Конорева О.В., Мосолаб О.О., Опилат В.Я., Тартачник В.П., Ушата Л.В. // Металлофизика и нанотехнологии. 2008. Т.30. С.77-84.
3. Видулин И.М., Курмашев Ш.Д., Горбаев В.Э., Криськи в С.К. // Научные труды ОНАЗ им. О. С. Попова. 2012. №1. С. 57-63.
4. Дубовый В.К., Кочкин В.И., Опилат В.Я // УФЖ. 2007. Т. 52. № 2. С. 175-179.
5. Ржевкин К.С. Физические принципы действия полупроводниковых приборов. М.: Изд. МГУ, 1986. 255 с.
6. Maeda K. // Jap. J. Appl. Phys. 1970. V. 9. № 1. P. 71-80.
7. Bhargava R.N. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14, № 6. P. 193 - 195.
8. Manzhara V.S., Tartachnyk V.P. // UFZh. 2001. V. 46, №. 2. P. 196 - 200.

THE ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS PECULIARITIES OF INITIAL AND IRRADIATED GaP LIGHT-EMITTING DIODES

Oksana Konoreva, Evgen Malyj, Ihor Petrenko, Myroslava Pinkovska, Volodymyr Tartachnyk
Institute for Nuclear Researches, National Academy of Sciences of Ukraine,

Prospect Nauky 47, Kyiv, 03028, Ukraine, myrjglory@yahoo.com; evgen.malyj@gmail.com

Serial red (GaP:Zn,O) and LEDs green (GaP:N) irradiated with 2 MeV electrons in pulse mode were investigated. Current-voltage characteristics were measured at 77 - 300 K temperature range. For low temperatures ($T < 90$ K) and small currents ($I < 10$ mA) an additional region of the negative feedback resistance was found except described in the literature the S-shaped instability. It was proposed that current instability appearance is caused by the current carriers double injection effect into the depleted region junction. It was detected that reverse current was caused by the carriers tunneling at $U_{rev} \leq 9$ V and by the avalanche multiplication at $U_{rev} \geq 13$ V; in the range $U = 9 - 13$ V both mechanisms are available. Current increase at high voltage areas ($U_{rev} > 19$ V) is limited by the base resistance of diode. In the case of significant reverse currents ($I > 1$ mA) irradiation of diodes leads to the shift of reverse current-voltage characteristics into the high voltages direction. It was concluded that GaP diodes electrons irradiation in $10^{14} - 10^{15}$ e/cm² dose range leads to the improving of the electrical characteristics: forward currents increase at low voltages (~3 V).

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЁНОК TiN, TiAlN, TiAlYN

С.В. Константинов¹⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾, В.Е. Стрельницкий²⁾,
А.К. Даулетбекова³⁾, А. Альжанова³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, Минск, 220030, Беларусь, tutmail3000@tut.by

²⁾Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, Харьков

³⁾Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

Исследована радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN при облучении ионами He⁺ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от 5×10^{16} ион/см² до 3×10^{17} ион/см². Изучено изменение фазового состава, структуры, параметров кристаллической решётки и механических свойств покрытий под воздействием облучения ионами гелия. Обнаружено отсутствие блистеринга, выявлен факт нелинейного влияния флюенса облучения на прочностные свойства тонких покрытий. Установлено, что наноструктурированные покрытия TiN, TiAlN, TiAlYN являются радиационно-стойкими и не подвержены деградации под воздействием высокофлюенсного ионного облучения.

Введение

Стремительное повышение энергопотребления в мире вызывает необходимость повышения мощностей выработки электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС). Это, в свою очередь, ставит задачу обеспечения безопасной и эффективной работы АЭС. Актуальной задачей современного материаловедения в данной области является разработка и создание радиационно-стойких материалов [1, 2]. В частности, перспективной задачей является разработка покрытий на оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и сборок (ТВСов) ядерных реакторов. Сейчас для изготовления оболочек ТВЭЛов используют дорогостоящие сплавы циркония и ниобия (около 5 %) – циркалои [3]. Замена их на нержавеющие аустенитные стали типа 12Х18Н10Т с радиационно-стойким покрытием позволит значительно сократить расходы на производство ядерного топлива.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на образцах покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесённых методом сепарируемого вакуумно-дугового распыления на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Толщина покрытий составила величину 5-7 мкм. Для изучения радиационной стойкости проводилось облучение покрытий на ускорителе лёгких ионов AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.» ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от 5×10^{16} ион/см² до 3×10^{17} ион/см². Далее проводился отжиг облучённых покрытий в атмосфере аргона при температуре 500 °С, время 15 минут с целью смоделировать длительную эксплуатацию в ядерном реакторе.

С целью исследования элементного состава был применён метод обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (РОР), энергия ионов 1.3 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Для анализа структуры покрытий до и после облучения был применён метод рентгеноструктурного фазового анализа с использованием прибора ДРОН-3. Исследования механических свойств покрытий и влияния на них облучения проводились методом измерения микротвёрдости на приборе DuraScan 20.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры РОР ионов гелия от исследуемых покрытий. В таблице 1 указаны концентрации элементов в покрытиях.

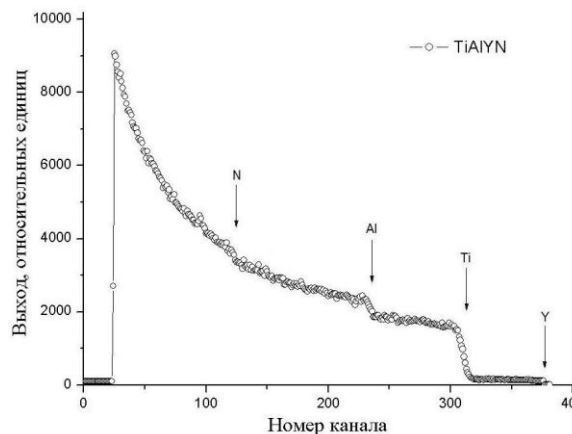


Рис. 1. Спектр РОР ионов гелия от покрытия TiAlYN.

Таблица 1. Концентрации элементов в покрытиях (ат. %).

| Покрытие | Элемент, ат. %/ | | | |
|----------|-----------------|-------|------|------|
| | Ti, % | Al, % | Y, % | N, % |
| TiN | 58 | | | 42 |
| TiAlN | 29 | 26 | | 45 |
| TiAlYN | 31 | 24 | 0,3 | 44,7 |

Как видно из рентгеновских дифрактограмм [4], после облучения ионами гелия не происходит заметных изменений в кристаллической структуре покрытий, кроме эффекта измельчения зерна: 30-35 нм для TiN, 10.5-11.5 нм для TiAlN, 6.5-8.5 нм для TiAlYN. Во всех случаях покрытия сохраняют ГЦК решётку, параметр её изменяется на уровне ошибки измерения, аморфная фаза отсутствует.

На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры покрытий после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ, полученные с помощью оптического микроскопа.

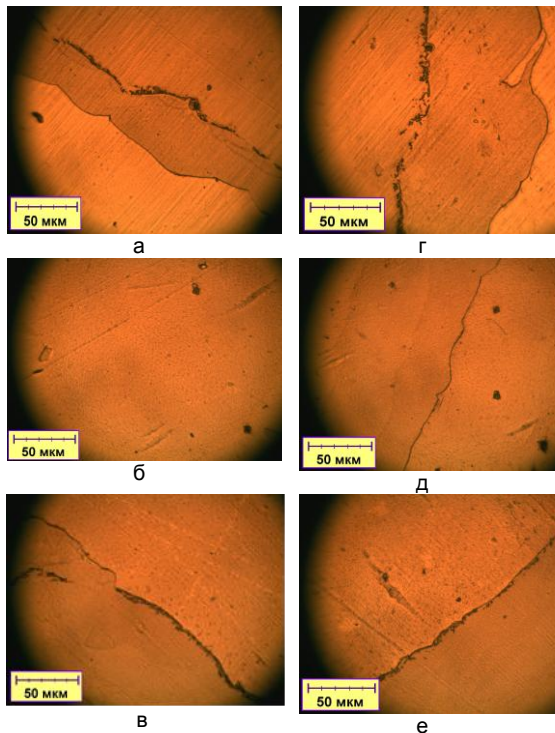


Рис. 2. Фотографии микроструктуры покрытий TiN (а, г), TiAlN (б, д), TiAlYN (в, е) после облучения ионами гелия с флюенсами 2×10^{17} ион/см² (а, б, в), 3×10^{17} ион/см² (г, д, е).

На фотографиях видны трещины скола части покрытий после облучения. Пороговой дозой частичного разрушения для покрытий TiN и TiAlYN является 2×10^{17} ион/см², для покрытия TiAlN – 3×10^{17} ион/см². Однако установлено, что в области частичного разрушения покрытия твердость равна примерно половине твердости исходного покрытия (13-17 ГПа) и значительно превосходит твердость мягкой подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Следовательно, покрытие разрушается не до подложки, а до глубины залегания максимума радиационно-индуцированных дефектов. Для нитрида титана эта глубина при данных условиях облучения составила величину 1-1,2 мкм [5]. Наиболее интенсивное отшелушивание происходит на покрытии TiN. Однако образования блистеров не наблюдалось ни на одном из покрытий ни при какой дозе облучения. В случае массивных материалов происходит накопление инертного газа в пузырьки с последующим их ростом (блистеринг) и растрескиванием или отшелушиванием областей материала (флекинг) [6].

На рис. 3 приведена зависимость величины микротвердости от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ для изучаемых покрытий.

Как видно из графиков, влияние облучения нелинейно сказывается на микротвердости покрытий. Но тенденция такова, что облучение вызывает упрочнение материала до некоторого критического флюенса. Далее, при увеличении флюенса, микротвердость снижается.

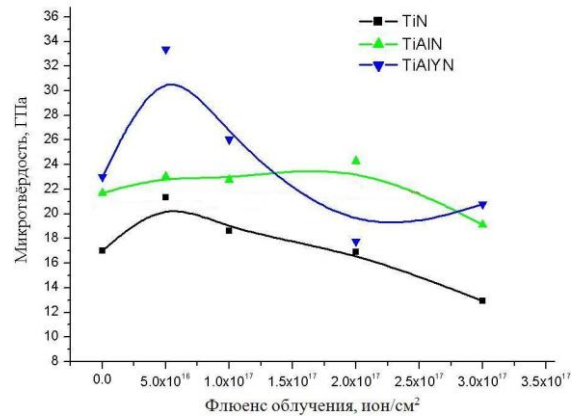


Рис. 3. График зависимости микротвёрдости покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ.

Как следует из рисунка 3, при всех исследованных флюенсах облучения покрытие TiAlN сохраняет большую твердость по сравнению с покрытием TiN. Твердость покрытия TiAlYN повышается примерно на 25 % в области флюенсов облучения от 5×10^{16} ион/см² до 1.5×10^{17} ион/см². Далее происходит спад твердости на 10-15 % и затем рост её до флюенса 3×10^{16} ион/см². Критическим флюенсом, при котором наблюдается максимум твердости для TiN, является 5×10^{16} ион/см², для TiAlN – 2×10^{17} ион/см², для TiAlYN – 5×10^{16} ион/см². К наибольшему упрочнению под воздействием облучения способно покрытие TiAlYN, на котором наблюдается повышение твердости на 20-25 % по сравнению с исходной. К меньшему упрочнению способно покрытие TiN, с увеличением твердости на 15-17 %. Наименее восприимчиво к радиационному облучению покрытие TiAlN, на котором наблюдается увеличение твердости не более чем на 9 % и спад твердости на 10-15 % по сравнению с первоначальной при наибольшем флюенсе облучения. Наибольшее разупрочнение под воздействием облучения наблюдалось на покрытии TiN – падение величины твердости на 20-23 %. Все эти факты свидетельствуют о наибольшей стойкости покрытия TiAlN к действию облучения, о сопоставимой стойкости покрытия TiAlYN к облучению и способности его к существенному упрочнению при облучении.

Причина такого нелинейного и весьма необычного поведения твердости покрытия TiAlYN под воздействием облучения ионами гелия кроется в изменениях в кристаллической структуре материала. После облучения отсутствуют выделения новых фаз, не происходит существенного изменения параметра решетки, как было установлено методом рентгеноструктурного фазового анализа, но изменения твердости происходят. Определенный вклад в увеличение твердости при умеренных флюенсах облучения ионами He⁺ вносит обнаруженное нами измельчение зерен в покрытиях. Можно также предположить, что атомы гелия накапливаются в порах решетки, которые создаются деформированием при внедрении атомов иттрия, и, таким образом, происходит уп-

лотнение кристаллической структуры материала с эффектом повышения твёрдости. Далее при повышении флюенса облучения уже не находится вакантных пор для внедрения атомов гелия, в результате чего происходит накопление пузырей газа наноразмерного масштаба в межкристаллитных областях, что проявляется в уменьшении твёрдости. О возможности протекания подобных процессов при облучении сообщалось в литературе [7], где был установлен, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, факт накопления инертного газа в пузырьках размером до 5 нм.

Механизм влияния радиационного облучения на тонкоплёночные покрытия существенно отличается от механизма влияния облучения на массивные материалы. При облучении в них, неизбежно, также происходит накопление точечных дефектов кристаллического строения (вакансий, дивакансий, пар Френкеля, смещённых из узлов атомов, включений инородных атомов и др.), многовакансионных комплексов, атомов инертных газов как продуктов трансмутационных реакций и как бомбардирующих ионов [6]. Но это накопление в начальной стадии происходит на атомном и нано- уровнях. А дальнейшей коалесценции этих дефектов и включений в макро- блистеры препятствуют сжимающие напряжения плёнки покрытия. Происходит лишь нано- и субмикробоалесценция дефектов, которые не наблюдаются при использованном методе исследования структуры покрытия, в то время как при меньших флюенсах облучения блистеры наблюдались даже в оптическом микроскопе при облучении массивных образцов сталей марок Ст3, 12Х18Н9Т и сплава Д16 [8].

Заключение

На основании проведённых исследований установлено, что облучение наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN ионами He⁺ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов 5×10^{16} – 3×10^{17} ион/см² не приводит к существенным структур-

ным изменениям и не вызывает катастрофического разрушения (блистеринг, радиационное распухание). Радиационное облучение вызывает нелинейные изменения величины твёрдости покрытий. Так, до флюенсов 5×10^{16} – 2×10^{17} ион/см² наблюдается упрочнение на 15-20 %, при дальнейшем увеличении флюенса наблюдается спад твёрдости на 5-10 %. Установлено отсутствие блистеринга покрытий при всех исследованных флюенсах облучения. Данный факт может быть обусловлен эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Данные покрытия TiN, TiAlN, TiAlYN являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов, особенно это относится к системе TiAlN.

Список литературы

1. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. Специальные материалы в машиностроении. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2004. 640 с.
2. Yang Y., Dickerson C.A., Allen T.R. // Journal of Nuclear Materials. 2009. V. 392. P. 200-205.
3. Андриевский Р.А. // Нанообзоры. 2011. Т. 6. № 5-6. С. 34-42.
4. Комаров Ф.Ф., Константинов С.В., Стрельницкий В.Е. // Доклады НАН Беларуси. 2014. Т. 58. № 6. С. 22-27.
5. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твёрдых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 214 с.
6. Komarov F.F. Ion Beam Modification of Metals. New York: Gordon and Breach, 1992. 249 p.
7. Hong M., Ren F., Zhang H., Xiao X., Yang B., Tian C., Fu D., Wang Y., Jiang C. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. P. 153117.
7. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Пилько Вл.В., Пилько В.В. // Инженерно-физический журнал. 2013. Том 86. № 6. С. 1393-1396.

EFFECT OF ION IRRADIATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiN, TiAlN, TiAlYN FILMS

S.V. Konstantinov¹), F.F. Komarov¹), V.E. Strel'nitskij²),
A.K. Dauletbekova³), A. Alzhanova³)

^{1)Belarusian State University,}

4 Nezavisimosti ave., Minsk, 220030, Belarus, mymail3000@tut.by

^{2)National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Ukraine, Kharkov}

^{3)L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan}

The radiation tolerance of the nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN, irradiated with He⁺ ions with energy of 500 keV and fluences from 5×10^{16} ions/sm² up to 3×10^{17} ions/cm² was studied. Changes of the phase composition, structure, lattice parameters and mechanical properties of the coatings under irradiation of helium ions were investigated. There was not detected any blistering and a nonlinear dependence of the thin film coatings hardness from the ion irradiation fluence was revealed. It is found, that the nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN are radiation resistant and not susceptible to degradation under high fluence ion irradiation.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР К ИОНИЗИРУЮЩЕМУ И ДЕФЕКТООБРАЗУЮЩЕМУ ОБЛУЧЕНИЮ

Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.В. Гусейнов, Е.В. Окулич, И.Н. Антонов,
В.К. Васильев, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Д.И. Тетельбаум
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23/3, Нижний Новгород, 603950, Россия, dmkorolev@phys.unn.ru,
mian@nifti.unn.ru, belov@nifti.unn.ru, guseinov@phys.unn.ru, jenuha@ya.ru, ivant@nifti.unn.ru,
vvk@nifti.unn.ru, gorshkov@nifti.unn.ru, kasatkin@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

Для структур Au/SiO_x/TiN, проявляющих эффект резистивного переключения, рассчитаны режимы облучения ионами средних энергий, которые обеспечивают имитацию ионизирующего и дефектообразующего облучения при облучении космическими протонами и реакторными нейтронами. Предварительные эксперименты показали, что исследуемые мемристорные структуры демонстрируют высокую стойкость параметров резистивного переключения к ионному облучению.

Введение

В настоящее время актуальной является задача создания нового поколения перепрограммируемых постоянных запоминающих устройств, принцип действия которых основан на использовании двух устойчивых состояний материала (чаще всего диэлектрика): состояние с высоким сопротивлением (СВС) и состояние с низким сопротивлением (СНС), многократное переключение между которыми осуществляется путем приложения внешних импульсов напряжения определенной полярности.

Зарубежным аналогом таких элементов энергонезависимой резистивной памяти являются устройства RRAM (Resistive Random Access Memory) или так называемые мемристоры [1]. Ожидается, что в ближайшее время память на основе мемристоров может заменить всю иерархию используемой компьютерной памяти. В то же время, важной задачей является создание таких устройств с повышенной спецстойкостью, в частности, стойкостью к космическому и реакторному облучению.

В общем случае выделяют два вида радиационного воздействия – дефектообразующее (преобладающее при реакторном облучении быстрыми нейтронами) и ионизирующее (преобладающее в случае протонного и гамма-облучения). В данной работе рассмотрены характеристики резистивного переключения (РП) при облучении ионами средних энергий в режимах, обеспечивающих имитацию облучения космическими протонами с энергией 10 МэВ или быстрыми реакторными нейтронами с энергией ~ 1 МэВ структур металл-диэлектрик-металл (МДМ) на основе оксида кремния.

Основная часть

Исследуемая тонкопленочная структура формировалась на промышленной подложке TiN (25 нм) / Ti (25 нм) / SiO₂ (500 нм) / Si. Пленки SiO_x толщиной 10, 40 и 60 нм осаждалась методом ВЧ-магнетронного распыления мишени из плавленого кварца на установке MagSputt 3G-2 (Torr International). Верхние электроды Au (40 нм) наносились через жесткую маску методом магнетронного распыления на постоянном токе.

Исследуемые мемристорные структуры демонстрируют воспроизводимый эффект резистивного переключения между СНС и СВС (рис. 1).

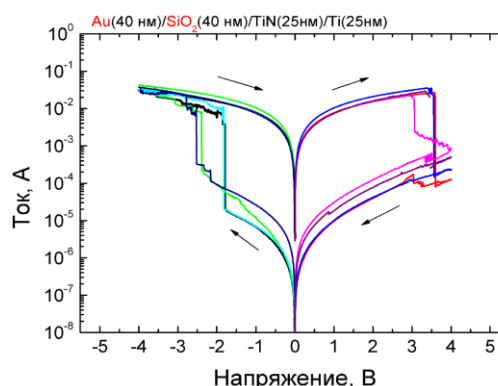


Рис. 1. ВАХ структур Au/SiO_x (40 нм)/TiN.

Для имитации ионизирующего облучения космическими протонами с энергией 10 МэВ использовано облучение ионами H⁺ с энергией 150 кэВ. При этом необходимо было рассчитать дозу ионов H⁺, при которой в оксиде реализуются ионизационные потери энергии на единицу пути такие же, как при облучении космическими протонами. Для расчетов потерь энергии была использована программа SRIM (www.srim.org). Затем проводилось сравнение этих потерь, и определялись дозы ионов H⁺, при которых в рабочем слое оксида суммарные потери такие же, как при заданной дозе космических протонов.

Важным обстоятельством для возможности ионно-лучевой имитации стойкости тонкопленочных наноструктур к нейтронному облучению является то, что типичные размеры каскадов смещения при нейтронном (реакторном) облучении оказываются сравнимыми с размерами элементов наноструктуры. Так, в случае облучения кремния для нейтронов с энергией порядка 1 МэВ средняя энергия, переданная атомам отдачи кремния, составляет ~ 100 кэВ; пробег атома отдачи с такой энергией в кремнии составляет ~ 100 нм, а типичный поперечный размер каскада смещения – 10 нм. В случае многокомпонентно-

сти слоев структуры надо учитывать атомы каждого сорта с учетом химического состава слоев.

Поскольку при облучении нейтронами радиационные дефекты образуются за счет атомов отдачи с энергиями порядка 100 кэВ, для имитации нейтронного облучения ионным пучком наиболее целесообразно применять облучение ионами средних энергий [2]. Так как нас интересовало радиационное повреждение рабочего слоя оксида, в качестве имитирующих ионов взяты ионы входящих в оксид элементов. Поэтому для имитации нейтронного облучения выбраны ионы Si^+ и O^+ с энергией 150 кэВ.

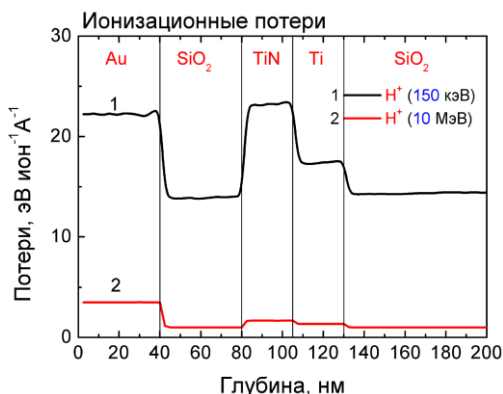


Рис. 2. Ионизационные потери при облучении структур Au/SiO_x (40 нм)/TiN протонами с энергией 150 кэВ и космическими протонами со средней энергией 10 МэВ.

На рис. 2 приведены рассчитанные по программе SRIM распределения ионизационных потерь при облучении протонами с энергией 10 МэВ и ионами водорода с энергией 150 кэВ. Установлено, что для протонов с энергией 10 МэВ в середине оксидного слоя ионизационные потери в 14 раз меньше, чем потери ионов H^+ с энергией 150 кэВ. Отсюда следует, что для имитации воздействия космических протонов с флюенсом $1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ достаточно доз ионного облучения (H^+ , 150 кэВ) в диапазоне $7.2 \cdot 10^{11} - 7.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 3 приведены рассчитанные распределения вакансий при облучении ионами Si^+ и O^+ с энергией 150 кэВ. Там же горизонтальными отрезками обозначены расчетные концентрации вакансий при облучении нейтронами с флюенсом в диапазоне $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Дозы ионов выбраны так, чтобы концентрации созданных ими вакансий

на глубине, соответствующей середине рабочего слоя оксида совпадали с концентрацией вакансий при нейтронном облучении с каждой из указанных доз.

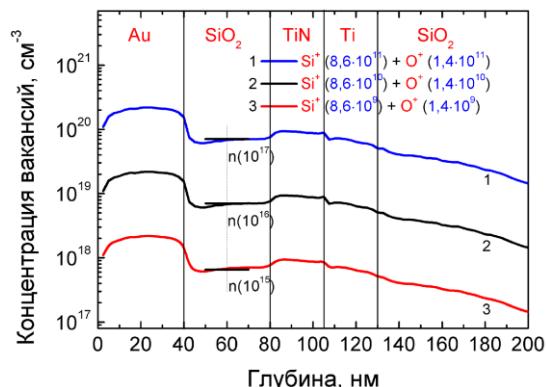


Рис. 3. Распределение концентрации вакансий в структуре Au/SiO_x (40 нм)/TiN, облученных Si^+ и O^+ .

Предварительные результаты по облучению структур МДМ ионами H^+ , O^+ и Si^+ показали, что РП сохраняется при облучении в режимах, соответствующих выбранным условиям космического и нейтронного облучения.

Заключение

Сравнительный анализ результатов компьютерного расчета позволил выбрать режимы облучения (энергия и доза) протонами (H^+) и ионами (Si^+ , O^+) средних энергий, которые обеспечивают имитацию дефектообразования при воздействии на МДМ-структуры соответственно космических протонов с флюенсом $1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и быстрых нейтронов с флюенсом $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Результаты предварительных экспериментов подтвердили стойкость параметров изготовленных структур к радиационному воздействию.

Исследование поддержано Минобрнауки РФ (RFMEFI57514X0029).

Список литературы

1. Chua L. // IEEE Trans. Circuit Theory. 1971. №18. P. 507.
2. Tetelbaum D.I., Guseinov D.V., Vasiliev V.K. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2014. V. 326. P. 41-44.

STUDY OF TOLERANCE OF MEMRISTOR STRUCTURES TO IONIZING RADIATION AND DISPLACEMENT DAMAGE

Dmitry Korolev, Alexey Mikhaylov, Alexey Belov, Davud Guseinov, Eugenia Okulich, Ivan Antonov, Valeriy Vasiliev, Oleg Gorshkov, Alexandr Kasatkin, David Tetelbaum
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23/3, Gagarin avenue, Nizhny Novgorod, Russia, 603950,
dmkorolev@phys.unn.ru, mian@nifti.unn.ru, belov@nifti.unn.ru, guseinov@phys.unn.ru, jenuha@ya.ru,
ivant@nifti.unn.ru, vvk@nifti.unn.ru, gorshkov@nifti.unn.ru, kasatkin@nifti.unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

For the Au/SiO_x/TiN memristor structures, the regimes of irradiation with medium-energy ions were calculated. These regimes provide a simulation of ionizing and displacement damage after irradiation by cosmic protons and reactor neutrons. The preliminary experiments have shown that the studied structures demonstrate high tolerance of the resistive switching parameters to ion irradiation.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ n-Ge

С.В. Лунев, А.И. Зимич, П.Ф. Назарчук
Луцкий национальный технический университет,
ул. Львовская, 75, Луцк, 43018, Украина, luniovsr@mail.ru

На основе измерений эффекта Холла определены энергетические уровни радиационных дефектов ($E_c - 0,27$) эВ, ($E_c - 0,28$) эВ, ($E_V + 0,29$) эВ и ($E_V + 0,27$) эВ для монокристаллов n-Ge, облученных электронами с энергией 10 МэВ. Получены температурные зависимости холловской подвижности для различных доз облучения. На основе теоретических расчетов показано, что созданным радиационным дефектам принадлежат лишь два глубоких энергетических уровня ($E_c - 0,27$) эВ and ($E_V + 0,27$) эВ. Положения этих энергии уровней зависит от величины внутренних механических напряжений в решетке. Показано, что существенный вклад в рассеяние носителей тока в облученных монокристаллах германия вносят области упругих деформаций вокруг пар Френкеля.

Введение

Воздействие высокоэнергетических частиц и излучения на твердые тела приводит к изменению их структурно-фазового состояния и физических свойств. В основе радиационных методов обработки лежат как первичные процессы взаимодействия заряженных частиц и излучения с твердым телом, так и последующего образования в нем структурных дефектов. Эти два момента являются базисом радиационных явлений и эффектов – основных инструментов радиационных технологий XXI-го века [1]. Широкое развитие исследований радиационных дефектов в полупроводниках обусловлено большой чувствительностью их свойств к действию ядерных излучений, а также исключительно широким использованием полупроводниковых приборов в различных областях науки и техники.

Одним из перспективных полупроводниковых материалов, который используется в радиационных технологиях, является германий. Ограниченность применения метода ЭПР для германия не позволяет точно идентифицировать уровни радиационных дефектов [2]. Поэтому интересно как с теоретической, так и практической точек зрения, исследовать влияния действия облучения частицами высоких энергий на электрические свойства монокристаллов германия.

Экспериментальные результаты

В нашей работе проводились измерения эффекта Холла для облученных различными дозами электронов, энергией 10 МэВ, монокристаллов n-Ge, легированных примесью сурьмы исходной концентрацией $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для доз облучения $\Phi < 10^{16} \text{ см}^{-2}$ германий не изменял тип проводимости, а при дозах $\Phi > 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ конвертировал в p – тип. По наклону кривых зависимостей постоянной Холла $\ln(|R_H|) = f(1/T)$ были определены энергетические уровни дефектов, которые вводились при облучении n-Ge. При дозах облучения $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ возникали радиационные дефекты с глубокими уровнями ($E_c - 0,27$) эВ и ($E_c - 0,28$) эВ. Также незначительное расхождение в положении энергетических уровней в за-

прещенной зоне германия наблюдается и после n-p конверсии. При дозах облучения $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ создавались энергетические уровни ($E_V + 0,29$) эВ и ($E_V + 0,27$) эВ соответственно. Анализируя результаты работ [3, 4], можно предположить, что на самом деле при электронном облучении германия в запрещенной зоне возникают лишь два разных энергетических уровня, положение которых может незначительно изменяться в зависимости от величины внутренних напряжений в решетке, созданных межузельными атомами и вакансиями.

На рис. 1-3 представлены результаты измерений температурных зависимостей холловской подвижности $\mu_H = \mu_H(T)$ для данных доз электронного облучения n-Ge.

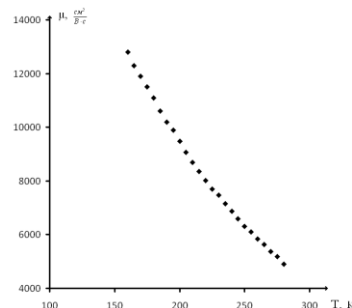


Рис. 1. Температурная зависимость холловской подвижности электронов для необлученных монокристаллов n-Ge.

Для названных условий эксперимента величина подвижности будет зависеть от относительно вклада различных механизмов рассеяния. Как было показано в работе [5], наряду с относительно хорошо изученным рассеянием электронов и дырок на акустических, оптических, междолинных фононах, ионах мелких примесей, радиационных дефектах, неоднородностях, возможен также механизм рассеяния носителей заряда на областях упругих деформаций. Для необлученного германия (рис. 1) получена температурная зависимость холловской подвижности полностью может быть объяснена, как известно, рассеянием электронов на акустических, оптических и междолинных

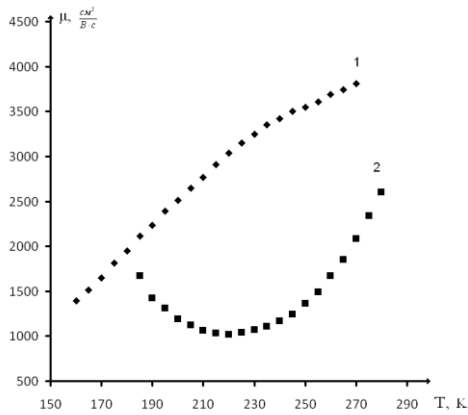


Рис. 2. Температурная зависимость холловской подвижности электронов для облученных монокристаллов n-Ge потоком электронов Φ , см^{-2} : 1 - $5 \cdot 10^{15}$; 2 - $1 \cdot 10^{16}$.

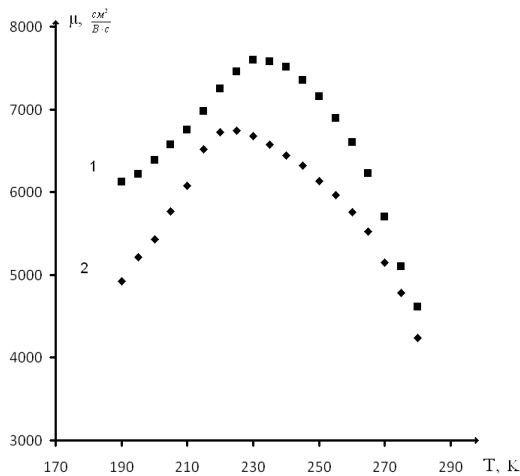


Рис. 3. Температурная зависимость холловской подвижности электронов для облученных монокристаллов n-Ge потоком электронов Φ , см^{-2} : 1 - $2 \cdot 10^{16}$; 2 - $5 \cdot 10^{16}$.

фононах [6]. Для дозы облучения $\Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2, кривая 1) рост подвижности при повышении температуры можно объяснить уменьшением эффективности механизмов рассеяния электронов на заряженных дефектах и неоднородностях.

Наличие минимума на рис. 1 (кривая 2) связано с изменением при увеличении температуры эффекта экранирования и, соответственно, “мощности” рассеивающего потенциала как для мелких примесей, так и глубоких энергетических уровней радиационных дефектов [7]. Для случая, когда германий при облучении конвертирует с n-типа в p-тип, наблюдается несколько иная ситуация (рис. 3, кривые 1, 2): сначала подвижность дырок при повышении температуры возрастает, и при переходе через максимум происходит ее монотонный спад. Рост подвижности, как и в предыдущем случае, связан с уменьшением при увеличении температуры эффективности механизма рассеяния дырок на радиационных дефектах и неоднородностях. Уменьшение же подвижности при переходе через максимум может быть связано с возможным влиянием двух факторов: 1) ростом относительного вклада механизма рассеяния дырок на оптических фононах; 2) увеличением

эффективности рассеяния дырок на областях упругих деформаций вокруг дефектов, поскольку при дозах облучения $\Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $\Phi=10^{16} \text{ см}^{-2}$ концентрация дефектов может быть на порядок больше, чем при дозах $\Phi=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $\Phi=5 \cdot 10^{16}$.

Расчет концентрации и энергетического спектра радиационных дефектов в n-Ge

Для подтверждения нашего предположения относительно наличия в запрещенной зоне облученного электронами германия лишь двух уровней и упругих полей деформаций, влияющих на рассеяние носителей тока, проведен численный расчет энергетического спектра радиационных дефектов.

Пусть в германии с концентрацией донорной примеси N_d созданы радиационные дефекты с концентрацией N и каждому дефекту принадлежит m акцепторных уровней. Будем рассматривать сначала случай, когда при облучении германий не конвертирует в p-тип. Тогда при температуре абсолютного нуля будут заполнены все уровни дефектов и часть донорных уровней. При температурах, когда мелкие доноры полностью ионизированы, а верхний энергетический уровень радиационных дефектов частично, можно записать следующее уравнение электронейтральности:

$$N(L-1) + n_a + n = N_d, \quad (1)$$

где n_a - концентрация электронов на наивысшем по шкале энергий акцепторном уровне, n - концентрация электронов в зоне проводимости. Учитывая выражения для соответствующих концентраций [8]:

$$n_a = \frac{N}{2e^{kT} + 1}, \quad n = N_c e^{\frac{E_a - F}{kT}}, \quad (2)$$

уравнение (1) можно записать так:

$$N(L-1) + \frac{N}{1 + \frac{2N_c}{n} e^{\frac{E_a}{kT}}} + n = N_d, \quad (3)$$

В уравнение (3) входят три неизвестных параметра радиационных дефектов: N - концентрация радиационных дефектов, L - число акцепторных уровней принадлежащих каждому дефекту, E_a - энергия ионизации наивысшего по шкале энергий акцепторного уровня. Для вычисления данных параметров запишем уравнение (3) для трех разных значений концентрации электронов n . В результате получим систему уравнений:

$$\begin{cases} N(L-1) + \frac{N}{1 + \frac{2N_c(T_1)}{n_1} e^{\frac{E_a}{kT_1}}} + n_1 = N_d, \\ N(L-1) + \frac{N}{1 + \frac{2N_c(T_2)}{n_2} e^{\frac{E_a}{kT_2}}} + n_2 = N_d, \\ N(L-1) + \frac{N}{1 + \frac{2N_c(T_3)}{n_3} e^{\frac{E_a}{kT_3}}} + n_3 = N_d. \end{cases} \quad (4)$$

Результаты данных расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры радиационных дефектов в облученном электронами n-Ge до n-p конверсии.

| Доза облучения Φ , см ⁻² | N , см ⁻³ | L | E_a , эВ |
|--|------------------------|------|---------------|
| $5 \cdot 10^{15}$ | $2,8 \cdot 10^{14}$ | 1,96 | $E_c - 0,27$ |
| 10^{16} | $3,1 \cdot 10^{14}$ | 1,97 | $E_c - 0,275$ |

Как видно из таблицы 1, параметр L очень близок к 2, что подтверждает наше предположение о существовании в запрещенной зоне лишь двух энергетических уровней дефектов. Также числовые расчеты подтверждают экспериментальные данные относительно незначительного смещения энергетических уровней при увеличении дозы облучения.

После n-p конверсии энергетический уровень ($E_c - 0,27$) эВ будет полностью свободен от электронов, а уровень ($E_v + 0,29$) эВ частично заполненным. Для данного случая уравнение электронейтральности имеет вид:

$$N_d + p = n_a, \quad (5)$$

где

$$p = N_V e^{-\frac{E_g - F}{kT}}, \quad (6)$$

Учитывая (6),

$$N_d + p = \frac{N}{1 + 2 \frac{p e^{\frac{E_g}{kT}}}{N_V} e^{-\frac{E_a}{kT}}} \quad (7)$$

Для определения концентрации радиационных дефектов N и энергии ионизации акцепторного уровня E_a запишем уравнение (7) для концентраций дырок p_1 и p_2 при температурах T_1 и T_2 соответственно.

$$\left\{ \begin{array}{l} N_d + p_1 = \frac{N}{1 + 2 \frac{p_1 e^{\frac{E_g}{kT_1}}}{N_V(T_1)} e^{-\frac{E_a}{kT_1}}}, \\ N_d + p_2 = \frac{N}{1 + 2 \frac{p_2 e^{\frac{E_g}{kT_2}}}{N_V(T_2)} e^{-\frac{E_a}{kT_2}}}. \end{array} \right. \quad (8)$$

EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE ELECTRICAL PARAMETERS OF SINGLE CRYSTALS OF n-Ge

Sergii Luniov, Andriy Zimych, Petro Nazarchuk

Lutsk National Technical University, Lvivska st 75, Lutsk, 43018, Ukraine, luniovser@mail.ru

Based on measurements of Hall effect the energy spectrum of defects and temperature dependence of mobility for single crystals n-Ge irradiated by flow of electrons with an energy of 10 MeV are investigated. It is shown that the provisions of these levels depends on the elastic deformation of a lattice of germanium. For doses less than 10^{16} cm⁻² germanium did not change the type of conductivity, and at doses greater than $2 \cdot 10^{16}$ cm⁻² transformed into p - type. Concentration of radiation defects and their activation energy are calculated. The theoretical results of activation energy are in good agreement with the experimental. It is shown that the mobility of electrons and holes for irradiated germanium substantially depends on the effectiveness scattering on regions of elastic deformations created by of vacancies and interstitial atoms.

Результаты расчетов для облученных электронами, дозами $\Phi=2 \cdot 10^{16}$ см⁻² и $\Phi=5 \cdot 10^{16}$ см⁻², монокристаллов n-Ge представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры радиационных дефектов в облученном электронами n-Ge после n-p конверсии.

| Доза облучения Φ , см ⁻² | N , см ⁻³ | E_a , эВ |
|--|------------------------|--------------|
| $2 \cdot 10^{16}$ | $4,2 \cdot 10^{15}$ | $E_v + 0,29$ |
| $5 \cdot 10^{16}$ | $5,1 \cdot 10^{15}$ | $E_v + 0,27$ |

Выводы

Проведены теоретические и экспериментальные исследования влияния электронного облучения на электрические свойства монокристаллах n-Ge показывают, что созданным радиационным дефектам принадлежат два глубоких энергетические уровни ($E_c - 0,27$) эВ и ($E_v + 0,29$) эВ. как в верхней, так и нижней части запрещенной зоны германия. Энергетическое положение этих уровней может изменяться в зависимости от величины внутренних механических напряжений, созданных дефектами. Также, данные области упругих деформаций вносят существенный вклад в рассеяние электронов и дырок в облученных электронами монокристаллах n-Ge.

Список литературы

1. Углов В.В. Радиационные эффекты в твердых телах. - Минск: БГУ, 2007. 167 с.
2. Mooney P.M., Poulin F., and Bourgoin J.C. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 6. P. 3372-3377.
3. Dolgolenko A.P., Litovchenko P.G., Varentsov M.D. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2006. V. 243. №. 8. P. 1842 - 1852.
4. Витовский Н.А., Емцев В.В., Машовец Т.В., Михнович В.В. // ФТП. 1989. Т. 23. № 1. С. 184 – 185.
5. Емцев В.В., Клинегер М.И., Машовец Т.В. // ЖЭТФ. 1974. Т.19. № 9. С. 575 – 579.
6. Луньов С.В., Бурбан О.В. // Журнал нано- и электронной физики. 2014. Т. 6. № 1. 5 с.
7. Луньов С.В., Назарчук П.Ф., Панасюк Л.И., Бурбан О.В. // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. 2012. № 2. С. 69-73.
8. Киреев П.С. Физика полупроводников. Москва: Высшая школа, 1969. 590 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Л.Ф. Макаренко, Е.А. Левчук

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, makarenko@bsu.by, liauchuk.alena@gmail.com

Проведено численное моделирование заполнения глубоких ловушек, находящихся в кластерах сферической и эллипсоидальной формы. Результаты моделирования использованы для оценки параметров кластеров дивакансий в кремнии, облученном быстрыми нейтронами.

Введение

При облучении полупроводников высокоэнергетическими ядерными частицами (протонами, нейтронами и ионами) в результате столкновений атомам решетки может передаваться большая энергия с последующим образованием большого количества первичных радиационных дефектов в локальной области кристалла. В результате реакций между первичными дефектами непосредственно после облучения образуются области с высокой концентрацией устойчивых дефектных комплексов – кластеры (скопления) дефектов. Как правило, образующиеся дефектные комплексы компенсируют исходную проводимость кристаллов. То есть, дефекты в кластерах захватывают основные носители заряда, и кластеры дефектов приобретают избыточный заряд. Этот избыточный заряд экранируется подвижными носителями заряда – в полупроводнике создается рельеф потенциала, который изменяет скорости неравновесных электронных процессов [1]. Для предсказания изменения характеристик полупроводниковых приборов под действием облучения тяжелыми ядерными частицами необходима информация о параметрах устойчивых кластеров дефектов: число дефектов в кластерах, их форма и размеры, функция распределения дефектов внутри в кластерах и т.д. Однако в настоящее время отсутствует достоверная экспериментальная информация о таких параметрах кластеров дефектов в кристаллах кремния, облученных нейтронами и ионами.

DLTS является одним из наиболее распространенных методов определения параметров кластеров. В работе [2] предложено использовать этот метод для изучения кластеров радиационных дефектов в кремнии. Метод основывался на модифицированной модели сферического кластера, предложенной ранее в [3]. Несколько иное рассмотрение модели сферического кластера было проведено в работе [4]. Было показано, что основными проявлениями кластеризации дефектов являются: во-первых, температурная зависимость амплитуды пиков дивакансий в различных зарядовых состояниях $S_{\max}(T)$ и их отношение [1–3], во-вторых, “растянутая” кинетика заполнения кластеризованных дефектов [3, 4]. В данной работе исследуются первые две характеристики. В отличие от методов, использующих получение приближенного аналитического решения, мы использовали для нахождения общих закономерностей влияния кластеров на электрические свойства полупроводника числен-

ное решение соответствующих математических задач.

Постановка задачи

Распределение электрического потенциала φ в кластере с цилиндрической симметрией удовлетворяет задаче для нелинейного уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_c(\rho, z, \varphi)}{\epsilon \epsilon_0}, \quad \rho > 0, \quad -\infty < z < +\infty, \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \varphi \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} 0, \quad \varphi \xrightarrow{|z| \rightarrow \infty} 0, \quad (2)$$

ρ_c – распределение плотности заряда – для кластеров моновалентных и дивалентных дефектов определяется следующим выражением:

$$\rho_c(\rho, z, \varphi) = e \left(N_d - n(\varphi) - \sum_i N_T^{(i)} f_T^{(i)} - \sum_j N_{TT}^{(j)} (f_{TT1}^{(j)} + 2f_{TT2}^{(j)}) \right), \quad (3)$$

где N_d – концентрация доноров, $N_T^{(i)}$ и $N_{TT}^{(j)}$ – функции распределения моновалентных и дивалентных ловушек соответственно, $f_T^{(i)}$, $f_{TT1}^{(j)}$ и $f_{TT2}^{(j)}$ – функции заполнения ловушек. Концентрация свободных электронов n связана с электрическим потенциалом выражением

$$n(\varphi) = N_d \exp\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right). \quad (4)$$

В работе рассматривались кластеры, имеющие форму сферы и вытянутого сфероида. Распределение дефектов в вытянутом сфероидальном кластере описывалось функцией следующего вида:

$$N(\rho, z) = \frac{M}{\sqrt{\pi^3} b a^2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{a^2} - \frac{z^2}{b^2}\right), \quad (5)$$

где M – число дефектов в кластере, $a = R\gamma^{-1/3}$, $b = R\gamma^{2/3}$ ($\gamma > 1$). При $\gamma = 1$ получаем $a = b = R$, и, таким образом, рассматриваемый вытянутый сфероидальный кластер имеет тот же характеристический объем, что и сферический кластер с характеристическим радиусом R .

При решении задачи для нелинейного уравнения Пуассона применялся метод конечных элементов с использованием адаптивной сетки. Неограниченная область задания уравнения заменялась ограниченной областью, размеры которой зависели от характеристических размеров кластера. Для решения системы нелинейных

уравнений использовался модифицированный метод Ньютона.

Полученные значения функции $\varphi(\rho, z)$ позволяют рассчитать значения чисел заполнения уровней ловушек, находящихся в различных частях кластера:

$$f_T(\rho, z) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{F + \varphi(\rho, z) - E_T}{kT}\right)} \quad (6)$$

и среднюю долю заполненных ловушек \bar{f}_c :

$$\bar{f}_c = \frac{1}{M} \int N(\bar{r}) f_T(\bar{r}) d\bar{r}, \quad (7)$$

где F – уровень Ферми, E_T – уровень ловушек. По амплитуде пика в спектрах DLTS мы можем определить понижающий фактор

$$\bar{\eta}_c = \bar{f}_c / f_0 \quad (8)$$

и его температурную зависимость $\bar{\eta}_c(T)$. Именно расчет $\bar{\eta}_c(T)$ и будет основной целью настоящей работы.

Влияние параметров сферического кластера на понижающий фактор

Рассмотрим сферический кластер, в состав которого входит два типа одновалентных дефектов. Будем рассматривать случай, когда их распределения характеризуются одинаковыми значениями радиусов $R_1 = R_2$. Уровень первого дефекта положим равным $E_c - 0.225$ эВ, а второго – $E_c - 0.421$ эВ, что соответствует уровням дивакансии в кремнии. Число дефектов первого типа обозначим M_1 , а второго – M_2 . Случай, когда $M_1 = M_2$ соответствует кластеру дивалентных ловушек с большим расстоянием между уровнями, как это имеет место для дивакансий в кремнии.

На рис. 1 показаны зависимости понижающего фактора $\bar{\eta}_c$ для различных значений M_1 и R . Как и следовало ожидать, величина $\bar{\eta}_c$ падает с ростом M_1 для кластеров фиксированного радиуса. Однако имеет место корреляция между $\bar{\eta}_c$ и соотношением M_1/R_1 , т.е. кластеры с одинаковым соотношением M_1/R_1 характеризуются одним и тем же понижающим фактором $\bar{\eta}_c$ (см. рис. 2). Этот факт особенно важен с учетом того, что в процессе облучения образуются кластеры различного размера, но размер кластера коррелирует с числом входящих в его состав первичных радиационных дефектов $M \sim r^\alpha$, где $\alpha \approx 1$ [4]. Эти данные показаны на рис. 2 штриховой линией.

Как видно из рис. 2, наклоны линий 3 и 5 близки друг другу. То есть в кремнии все различные кластеры будут характеризоваться одним и тем же понижающим фактором. Этот вывод в целом согласуется с заключениями работы [4]. Однако численные значения для одних и тех же параметров кластера несколько отличаются, что связано с различием законов распределения дефектов внутри кластера, использованных в [4] и настоящей работе. Другим фактором, влияющим на абсолютные значения понижающего фактора является форма кластера.

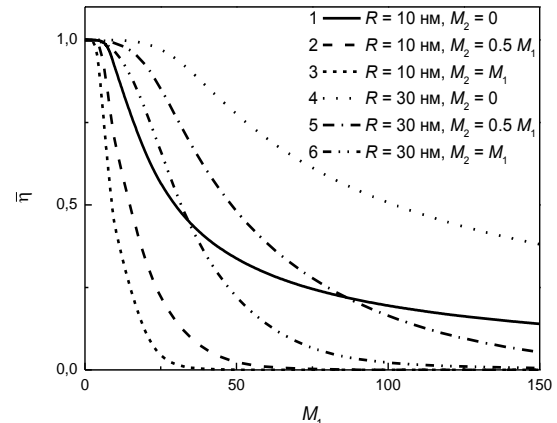


Рис. 1. Зависимость понижающего фактора от количества дефектов в кластере для различных радиусов кластера и значений M_2 ; $T = 125$ К, $N_d = 10^{15}$ см⁻³, длина Дебая $L_D = 84$ нм.

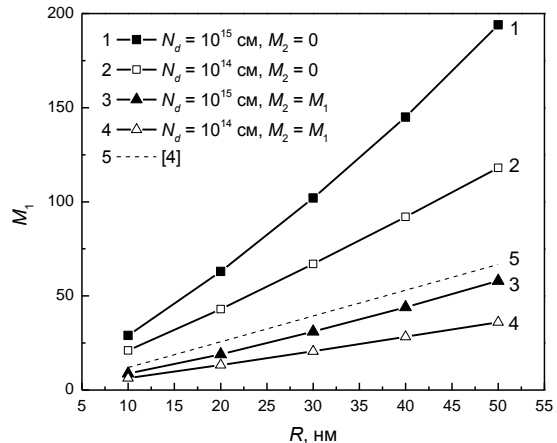


Рис. 2. Зависимость числа дефектов в первом кластере от величины радиуса кластера при понижающем факторе 0.5, для различных значений M_2 , $T = 125$ К. Для кривых 1,3 $L_D = 84$ нм, для кривых 2,4 $L_D = 265$ нм.

Температурная зависимость понижающего фактора

Из экспериментальных данных DLTS известно, что пик, соответствующий ионизации двукратно отрицательного состояния дивакансии (V_2^-) уменьшается с ростом температуры его наблюдения [4]. Этот факт объясняется тем, что с ростом температуры уровень Ферми в объеме полупроводника понижается, что приводит уменьшению члена $(F + \varphi - E_T)$ в знаменателе формулы (6). Соответственно уменьшается $f_T(\rho, z)$ и \bar{f}_c . Такая температурная зависимость амплитуды пика DLTS является еще одним признаком наличия в полупроводнике кластеризованных дефектов. И, в принципе, этой зависимостью можно воспользоваться для оценки параметров кластера, даже если абсолютная величина понижающего фактора не известна.

При изучении вопроса о зависимости $\bar{\eta}_c(T)$ будем рассматривать как сферические кластеры, так и кластеры, имеющие форму вытянутого сафироида. По-видимому, модель кластеров сафироида.

формы является более реалистичной по сравнению со сферическими кластерами. При расчетах мы задавались параметрами кластеризованных дефектов и температурами, характерными для дивакансий в кремнии.

Результаты вычислений представлены на рис. 3–4. Как видно из этих рисунков, форма кластера достаточно сильно влияет на соотношение между числом дефектов в кластере и понижающим фактором. Для кластеров вытянутой формы величина \bar{n}_c меньше для одинаковых значений M . Для вытянутых кластеров наблюдается также и более слабая зависимость \bar{n}_c от температуры.

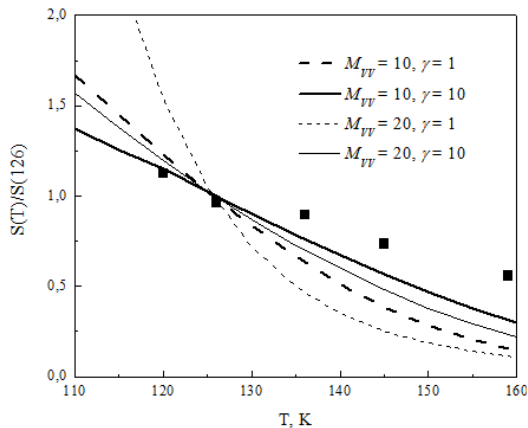


Рис. 3. Температурная зависимость амплитуды пика DLTS для двукратно заряженных дивакансий ($S(T)$) в вытянутом сфероидальном ($\gamma = 10$) и сферическом ($\gamma = 1$) кластерах при $M = 10$ и $M = 20$ (линии), а также экспериментальные данные (маркеры). Амплитуды пика нормированы на амплитуду при 126 К, $N_d = 2.55 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $R = 10 \text{ нм}$.

Результаты численного моделирования также показали, что величиной, определяющей зависимость $S_{\max}(T)$, является отношение суммарного числа дефектов в кластере (M) к его характеристическому радиусу (R). Кроме этого следует отметить, что скорость падения амплитуды сигнала DLTS с температурой уменьшается при использовании кристаллов с более высоким уровнем легирования.

MODELING OF ELECTRICAL PROPERTIES FOR DEFECT CLUSTERS IN SEMICONDUCTORS

L.F. Makarenko, E.A. Levchuk
Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, Minsk, 220030, Belarus
makarenko@bsu.by, liauchuk.alena@gmail.com

Numerical simulations of carrier trapping by defects situated in spherical and ellipsoidal clusters are carried out. The simulation results are used to estimate the parameters of divacancy clusters in silicon irradiated with fast neutrons.

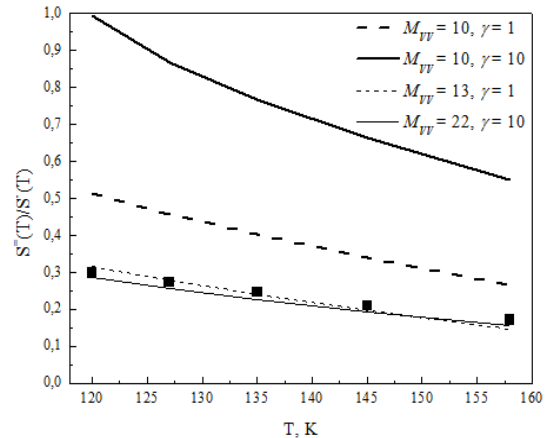


Рис. 4. Температурная зависимость отношения амплитуд пиков DLTS для двукратно ($S''(T)$) и однократно ($S'(T)$) заряженных дивакансий в вытянутом сфероидальном ($\gamma = 10$) и сферическом ($\gamma = 1$) кластерах (линии), а также экспериментальные данные (маркеры). Значения температуры приведены для пика двукратно заряженных дивакансий. $N_d = 2.55 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $R = 10 \text{ нм}$.

Заключение

Из результатов численного моделирования следует, что как доля регистрируемых дефектов, так и зависимость $S_{\max}(T)$ в значительной степени определяются формой кластера и дисперсией функции распределения дефектов в кластере. Неопределенность этих величин приводит к неоднозначной взаимосвязи $S_{\max}(T)$ с параметрами кластеров дефектов. Тем не менее, приведенные результаты позволяют дать разумные оценки параметров кластеров дивакансий в кремнии, облученном быстрыми нейтронами.

Список литературы

1. Bruzzi M. // EEE Transactions on Nuclear Science. 2001. V. 48. № 4. P. 960–971.
2. Антонова И.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 1988. Т. 22. № 6. С. 998–1003.
3. Gossick J. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 1214.
4. Fleming R.M. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 043711.

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ КРАЕВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В ОБЛУЧЕННОМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ

В.В. Малашенко¹⁾, Т.И. Малашенко²⁾

¹⁾Донецкий физико-технический институт им. Галкина,
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83114, malashenko@fti.dn.ua

²⁾Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 58, Донецк, 83001

Теоретически исследовано взаимодействие движущейся краевой дислокации с дислокационными петлями в ферромагнетиках с гигантской магнитострикцией. Получены условия существования эффекта сухого трения в облученных ферромагнитных кристаллах. Выполнены численные оценки вклада данного механизма диссипации в величину предела текучести ферромагнетика. Показано, что при высокой концентрации петель этот механизм может привести к повышению предела текучести на десятки процентов.

Введение

При облучении кристаллов значительно возрастает количество радиационных дефектов структуры, в частности точечных дефектов и дислокационных петель. Взаимодействуя с движущимися дислокациями, они оказывают существенное влияние на процесс пластической деформации и формирование механических свойств кристалла. Потенциальные барьеры, созданные такими дефектами, движущаяся дислокация может преодолевать двумя путями в зависимости от скорости своего движения. Медленно движущиеся дислокации останавливаются перед такими барьерами и могут преодолеть их с помощью термических флуктуаций. Возрастание скорости дислокаций приводит к тому, что их кинетическая энергия превосходит высоту энергетических барьеров, создавая условия для динамического преодоления препятствий без участия термических флуктуаций. Это так называемая динамическая область скоростей, нижняя граница которой определяется неравенством $v \geq 10^{-2}c$, где c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле [1]. Скорость пластической деформации $\dot{\epsilon}_d$, как известно, связана с плотностью подвижных дислокаций ρ_d и средней скоростью движения дислокаций v соотношением $\dot{\epsilon}_d = b\rho_d v$. Торможение дислокаций в этой области в значительной степени определяется перекачкой энергии от дислокации к различным элементарным возбуждениям в кристалле, однако при высокой концентрации структурных дефектов решетки динамическое взаимодействие дислокации с этими дефектами становится весьма существенным и оказывает значительное влияние на ее подвижность, а также свойства кристаллов, обусловленные дислокационным движением. Основанные на этом взаимодействии механизмы диссипации являются температурно-независимыми, поэтому их вклад в динамическое торможение возрастает с понижением температуры, когда фононные и магнонные механизмы “вымораживаются”, теряя свою эффективность. При высокой концентрации дефектов их влияние на динамику дислокаций может быть существенным и в области комнатных температур.

В работе [2] показано, что в облученном деформируемом материале может наблюдаться

эффект резкого возрастания доли дислокаций, преодолевающих препятствия в динамическом режиме. Кроме того, облучение приводит к значительному возрастанию концентрации структурных дефектов, при этом интенсивность развития микроструктуры зависит от вида облучения и его характеристик (сечений ядерных реакций, зарядовых и энергетических спектров и т.д.) [3]. Эти характеристики определяют интенсивность образования вакансий и междоузельных атомов – пар Френкеля, различных примесей, дислокационных петель. Отметим, что дислокационные петли могут образовываться и при различных видах обработки металлов (ковке, штамповке), а также в результате релаксации напряжений вблизи нановключений [4], но наиболее высоких значений концентрация петель достигает при радиационном облучении. Теоретическому исследованию динамического торможения движущихся дислокаций дислокационными петлями посвящены работы [5-7]. В работе [6] анализировалось возникновение эффекта сухого трения (независимость силы торможения от скорости дислокации) в кристаллах, содержащих неподвижные дислокационные петли, однако возникновение эффекта сухого трения в облученных ферромагнетиках ранее не изучалось. Такое исследование выполнено в настоящей работе.

Основная часть

Пусть бесконечная краевая дислокация совершает скольжение под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в положительном направлении оси OX с постоянной скоростью v в ферромагнитном кристалле с магнитной анизотропией типа “легкая ось”. Ось легкой намагниченности параллельна оси OY , направление намагниченности и магнитного поля совпадает с положительным направлением этой оси. Линия дислокации параллельна оси OZ , вектор Бюргерса дислокации параллелен оси OX . Плоскость скольжения дислокации совпадает с плоскостью XOZ , а ее положение определяется функцией:

$$X(y=0, z, t) = vt + w(y=0, z, t) \quad (1)$$

Плоскости дислокационных петель параллельны плоскости скольжения дислокации, а их центры распределены в кристалле случайным образом. Рассмотрим случай, когда все дислокационные петли являются призматическими. Для простоты все петли будем считать одинаковыми, то есть

имеющими одинаковые радиусы равные a и одинаковые векторы Бюргерса $\mathbf{b}_0 = (0, -b_0, 0)$ параллельные оси ОУ. Уравнение движения дислокации может быть представлено в следующем виде:

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right\} = b \left[\sigma_0 + \sigma_{xy}^d + \sigma_{xy}^L \right] - B \frac{\partial X}{\partial t}, \quad (2)$$

где σ_{xy}^d – компонента тензора напряжений, создаваемых точечными дефектами на линии дислокации, σ_{xy}^L – компонента тензора напряжений, создаваемых на этой линии призматическими петлями, B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнонными или электронными механизмами диссипации, m – масса единицы длины дислокации, c – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн. В данном уравнении движения мы пренебрегли влиянием рельефа Пайерлса на движение дислокаций, что справедливо, в частности, для металлов и щелочно-галогидных кристаллов. Исследуемый механизм диссипации заключается в необратимом переходе кинетической энергии движения дислокации как целого в энергию поперечных колебаний дислокационных элементов относительно “центра масс” дислокации.

Выражение для силы торможения дислокации точечными дефектами имеет вид:

$$F_d = \frac{n_L b^2}{8\pi^2 m} \int d^3 p |p_x| |\sigma_{xy}|^2 \delta(p_x^2 v^2 - \omega^2(p_z)), \quad (3)$$

где интегрирование производится по всему импульсному пространству, n_L – объемная концентрация дислокационных петель, $\delta(p_x^2 v^2 - \omega^2(p_z))$ – это δ - функция Дирака, $\omega(p_z) = \sqrt{\Delta^2 + c^2 p_z^2}$ – закон дисперсии дислокационных колебаний.

Вклад магнитоупругого взаимодействия в формирование спектральной щели, согласно [7], определяется выражением:

$$\Delta_M^2 = \frac{B_M^2 b^2 \omega_M}{16\pi m c_s^2} \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}, \quad (4)$$

где B_M – константа магнитоупругого взаимодействия; b – модуль вектора Бюргерса; m – масса единицы длины дислокации; $\omega_M = gM_0$; g – гиромагнитное отношение; M_0 – намагниченность, θ_c – температура Кюри. Параметры ε_0 и c_s определяют спектр магнонов в ферромагнетике с анизотропией типа легкая ось, когда магнитное поле направлено вдоль оси анизотропии: $\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + c_s^2 k^2$ (k – волновой вектор).

В случае кристаллов с гигантской магнитострикцией вклад магнитоупругого взаимодействия в формирование спектральной щели оказывается

самым существенным, т.е. $\Delta = \Delta_M$, поэтому в кристаллах такого типа и величина щели, и величина силы торможения дислокации дислокационными петлями зависит от магнитных характеристик конкретного вещества. Например, для гадолиния, согласно данным работы [7], вклад магнитоупругого взаимодействия по порядку величины составляет $\Delta_M = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, то есть в этом металле он является доминирующим.

Воспользовавшись результатами работ [5, 6], получим, что в области скоростей $v < v_L$, где величина характерной скорости v_L определяется выражением $v_L = a\Delta$, сила динамического торможения движущейся краевой дислокации дислокационными петлями имеет характер сухого трения, т.е. не зависит от скорости дислокационного скольжения. Поскольку для гадолиния вектор Бюргерса составляет $b = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, получим для величины характерной скорости значение $v_L = 360 \text{ m/s}$, т.е. в данном случае сухое трение должно иметь место практически во всем диапазоне динамических скоростей, границы которого определяются неравенствами $c \gg v \geq 10^{-2} c$, где c – скорость звука в кристалле.

Воспользовавшись результатами работы [6], получим выражение для силы торможения движущейся краевой дислокации неподвижными дислокационными петлями в ферромагнетиках с гигантской магнитострикцией:

$$F_L = \frac{\pi n_L \mu b^2 a c}{3(1-\gamma)^2 \Delta_M} \quad (5)$$

Здесь μ – модуль сдвига, γ – коэффициент Пуассона. Из полученного выражения следует, что сила торможения в исследуемом случае действительно не зависит от скорости дислокационного скольжения, т.е. имеет место сухое трение дислокаций.

Проведенный анализ позволяет оценить вклад рассматриваемого механизма диссипации в величину предела текучести. Выполним численную оценку этого вклада для гадолиния ($\mu = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$, $\gamma = 0,25$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ m/s}$). Значение концентрации петель и их размеров возьмем из работы [8], посвященной изучению структуры облученных материалов. Для $n_L = 1,7 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ и $a = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ (доза 4 фpa) получим $\tau_L = 41 \text{ MPa}$. Поскольку предел текучести гадолиния равен 182 МПа, его увеличение за счет рассмотренного механизма составляет 22 %.

В облученных кристаллах резко возрастает количество точечных радиационных дефектов. Их коллективное взаимодействие с дислокацией также вносит вклад в формирование спектральной щели, величина которого определяется следующим выражением:

$$\Delta_{def} = \frac{c}{b} \left(n_{0d} \chi^2 \right)^{1/3} \approx \frac{c}{l_d}, \quad (6)$$

где l_d – среднее расстояние между точечными дефектами, случайным образом распределенными в объеме кристалла, n_{0d} – безразмерная концентрация этих дефектов, χ – параметр несоответствия дефекта.

При высокой концентрации точечных дефектов вклад торможения дислокации петлями в величину предела текучести облученного материала равен:

$$\tau_L = \frac{n_L \mu b_0^2 a}{(1 - \gamma)^2 (n_{0d} \chi^2)^{1/3}} \quad (7)$$

Как следует из полученного выражения, этот вклад зависит не только от концентрации петель, но и от концентрации точечных дефектов: увеличение концентрации этих дефектов приводит к увеличению размеров спектральной щели, а, следовательно, к уменьшению силы торможения дислокации петлями. Полученная формула справедлива для высоких значений концентрации точечных дефектов, поскольку только в этом случае возможно коллективное динамическое воздействие дефектов на дислокацию и перенормировка ее колебательного спектра.

Выполним численные оценки, воспользовавшись данными работы [8] для облученной стали 08X18H10T. Для значений $n_L = 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $a = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $\mu = 7 \cdot 10^{10} \text{ Па}$, $b = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\chi = 10^{-1}$, $n_{0d} = 10^{-3}$ получим $\tau_L = 50 \text{ МПа}$, что составляет 20 % предела текучести исходного необлученного образца.

Заключение

Интерес к исследованию движения дислокаций в динамической области в последние годы заметно возрос, что связано, с одной стороны, с важностью дислокационной динамики для понимания процессов, происходящих в кристаллах в области низких температур, при высокоскоростном растяжении либо под действием ударных нагрузок, в частности, создаваемых коротковолновым лазерным излучением огромной мощности, с другой – с интенсивным применением в этой области метода молекулярной динамики. Динамическое поведение дислокаций влияет также на формирование свойств металлов при

использовании нового перспективного метода сварки – сварки взрывом.

Как известно, микроэлектромеханические системы (MEMS), объединяющие в себе микроэлектронные и микромеханические элементы, обычно изготавливают на основе кремния. Однако в 2011 году группой исследователей был получен сплав на основе железа и кобальта, обладающий гигантской магнитострикцией, который может стать основой для создания датчиков и микромеханических устройств нового поколения, контролируемых магнитным полем. Поскольку используемые в микросистемотехнике материалы перестали быть чисто электронными и широко используются как конструкционные, большое значение приобретают их механические свойства, которые в значительной степени определяются движением дислокаций и их взаимодействием с различными структурными дефектами кристалла. В свою очередь наличие гигантской магнитострикции оказывает влияние на взаимодействие дислокаций с другими дефектами структуры, а, следовательно, и на механические свойства кристаллов.

Полученные результаты могут быть полезны при анализе пластических свойств металлов и сплавов, которые обладают гигантской магнитострикцией.

Список литературы

1. Альшиц В.И., Инденбом В.Л. // УФН. 1975. № 1. С. 3-29.
2. Камышанченко Н.В., Красильников В.В., Неклюдов Н.В., Пархоменко А.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 9. С. 1631-1634.
3. Слезов В.В., Субботин А.В., Осмаев О.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 3. С. 463 - 468.
4. Chaldyshev V. V., Kolesnikova A. L., Bert N. A., Romanov A. E. // Appl. Phys. 2005. Vol. 97. 024309 (10 pages).
5. Malashenko V.V. // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. Vol. 404. P. 3890–3893.
6. Малашенко В.В. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 11. С. 2204–2208.
7. Малашенко В.В. // ПЖТФ. 2012. Т. 38. № 19. С. 61-65.
8. Неустроев В.С., Дворецкий В.Г., Островский З.Е., Шамардин В.К., Шиманский Г.А. // ВАНТ. 2003. № 3. С. 73–78.

SPECIFICITY OF EDGE DISLOCATION DYNAMICS IN IRRADIATED FERROMAGNET

V.V. Malashenko¹⁾, T.I. Malashenko²⁾

¹⁾Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin,
R. Luxembourg str. 72, Donetsk, 83114, malashenko@fti.dn.ua

²⁾Donetsk National Technical University, Artem str., 58, Donetsk, 83000

The interaction of a moving edge dislocation with dislocation loops in ferromagnet with giant magnetostriction has been theoretically studied. The conditions of existence of the dry friction in irradiated ferromagnet has been obtained. Numerical estimates of the dissipation mechanism contribution in the value of the yield point of a ferromagnet has been made. It is shown that at high concentration of loops this mechanism can lead to an increase in yield point by tens of percents.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НЕЙТРОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ p-n-p БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

С.А. Мискевич¹⁾, А.Ф. Комаров¹⁾, В.В. Михайлов¹⁾, Г.М. Заяц²⁾

¹⁾Лаборатория элионики, НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, Минск, 220045, Беларусь, komarAF@bsu.by

²⁾Институт математики НАН Беларуси, ул. Сурганова, 11, Минск, 220072, Беларусь, zayats@bas-net.by

Разработана физико-математическая модель и программное обеспечение для моделирования воздействия нейтронных потоков на характеристики p-n-p биполярных транзисторов, работающих в режиме усиления низкочастотных сигналов в схеме с общим эмиттером. Программное обеспечение позволяет рассчитать радиационные изменения входных и выходных характеристик планарных биполярных транзисторов при различных напряжениях, температурах, размерах и конфигурации областей и распределения примесей в них.

Введение

Биполярные транзисторы, как дискретные, так и в интегральном исполнении, в настоящее время широко используются во многих сферах микро- и нанозлектроники как усилители и генераторы сигналов, как ключи, стабилизаторы и др. Их эксплуатация в условиях радиационного воздействия (космическая среда, атомная электростанция, ядерный взрыв) может быть затруднена из-за изменений рабочих характеристик, вызванных ионизирующим излучением. Прогнозирование таких радиационных изменений является одной из важнейших задач при производстве радиационно-стойких приборов полупроводниковой электроники. Решением может служить компьютерное моделирование их работы при облучении с учётом реальной топологии прибора.

Объект исследования

В данной работе рассматривался p-n-p биполярный транзистор как часть интегральной структуры, представленной на рис. 1.

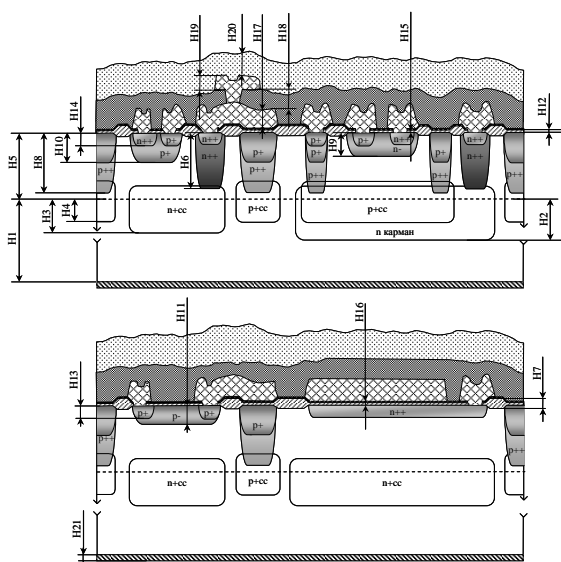


Рис. 1. Структура биполярного транзистора в интегральном исполнении.

Режимы формирования, распределение концентрации примесей, конфигурация и размеры областей, а также электрические характеристики

были предоставлены Дизайн-центром ОАО «Интергал». Транзистор выполнен по диффузионной технологии, поэтому распределение примесей, представленное на рис. 2, не является однородным. Это обуславливает наличие встроенного электрического поля в базе $E(x)$ и сравнительно малую ширину активной базы W_A .

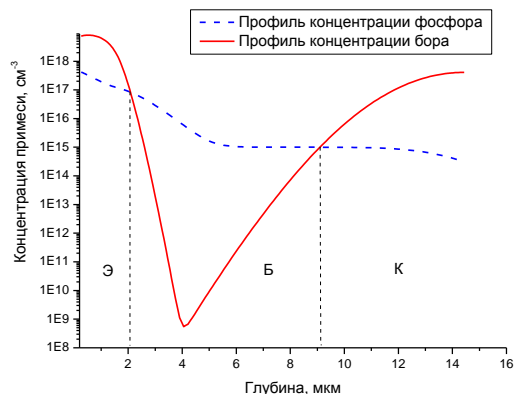


Рис. 2. Распределение концентрации примесей в p-n-p биполярном транзисторе.

Модель

При работе биполярного транзистора в активном режиме его важнейшим параметром является коэффициент передачи тока, т.е. отношение выходного тока к входному. В схеме с общим эмиттером это отношение тока коллектора к току базы:

$$k = \frac{J_K}{J_B} \quad (1)$$

Ток базы идёт на поддержание процессов рекомбинации неосновных носителей, инжектированных из эмиттера в базу. Обратная величина коэффициента передачи тока представляет собой рекомбинационные потери R_B носителей в базе на пути от эмиттера к коллектору.

Неравновесная концентрация инжектированных в базу дырок на границе эмиттер-база $p(0)$, согласно [1], задаётся следующим выражением:

$$p(0) = p_n(0) \cdot e^{\frac{qU_{EB}}{kT}}, \quad (2)$$

где $p_n(0)$ — равновесная концентрация дырок, q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, U_{EB} — напряжение на

переходе эмиттер-база, которое можно считать равным напряжению на базе U_B . За начало координат принимаем границу перехода эмиттер-база со стороны базы, которая в зависимости от напряжения на переходе может сдвигаться. Учитывая несимметричность перехода эмиттер-база (концентрация примеси в эмиттере на 2 порядка выше концентрации примеси в базе), вкладом электронной составляющей инжекции из базы в эмиттер пренебрежём, т.е. имеет место односторонняя инжекция [2].

Равновесную концентрацию дырок в п-базе находим по формуле:

$$p_n(x) = \frac{n_i^2}{n_n(x)}, \quad (3)$$

где n_i – собственная концентрация носителей заряда в кремнии, $n_n(x)$ – концентрация основных носителей заряда (электронов) в базе. Считаем, что в диапазоне рассматриваемых температур концентрация основных носителей равна концентрации легирующей примеси $N(x)$, тогда (2) приводим к виду [3]:

$$p(0) = \frac{n_i^2}{N(0)} \cdot e^{\frac{qU_B}{kT}}. \quad (4)$$

Распределение инжектированных дырок по ширине базы с учётом встроенного электрического поля задаётся уравнением [3]:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x) - p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x) \mu_p \frac{\partial E(x)}{\partial x}, \quad (5)$$

где $\tau_p(x)$ – время жизни дырок в базе, D_p и μ_p – коэффициент диффузии и подвижность дырок в базе.

Напряжённость встроенного электрического поля в базе транзистора задаётся выражением:

$$E(x) = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N(x)} \frac{dN(x)}{dx}. \quad (6)$$

Считаем, что неравновесная концентрация дырок на границе перехода база-коллектор $p(W_A)=0$. Толщина активной базы W_A в зависимости от величины обратного напряжения на коллекторе изменяется в широких пределах, что следует учитывать при расчётах. Решая уравнение (5), находим распределение неосновных неравновесных носителей по базе.

Согласно [2], в области активной базы рекомбинационный ток описывается формулой:

$$I_A = qS_A \int_0^{W_A} \frac{p(x)}{\tau_p(x)} dx, \quad (7)$$

где S_A – площадь активной базы. В пассивной базе рекомбинационный ток описывается выражением:

$$I_{\Pi} = \frac{qS_{\Pi} \bar{D}_p n_i^2}{L_p} \frac{1}{N_{\Pi}} \exp\left(\frac{qU_{EB}}{kT}\right), \quad (8)$$

где \bar{L}_p – среднее значение диффузионной длины дырок в пассивной базе, \bar{N}_{Π} – среднее значение донорной примеси в пассивной базе, S_{Π} – площадь пассивной базы. Диффузионная длина связана с временем жизни соотношением:

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}. \quad (9)$$

Полный ток базы, принимая инжекцию односторонней и пренебрегая потерями в эмиттере и

на поверхности, будет равен сумме рекомбинационных токов J_A и J_{Π} .

При радиационном воздействии в базе транзистора происходит генерация электронно-дырочных пар, а также образование точечных дефектов. В работах [1] и [4] показано, что наибольшее влияние ионизирующее излучение оказывает на время жизни неравновесных носителей, которое входит в (7) и (8), а изменением концентрации носителей можно пренебречь. Зависимость времени жизни от радиационного потока имеет вид [1]:

$$\frac{1}{\tau_{\Phi}} = \frac{1}{\tau_0} + k_{\tau} \Phi, \quad (10)$$

где τ_0 – время жизни дырок в базе до облучения, τ_{Φ} – время жизни дырок после облучения потоком частиц Φ , k_{τ} – коэффициент радиационного изменения времени жизни дырок в базе.

Для нейтронного потока со средней энергией частиц 1,4 МэВ согласно [4] коэффициент радиационного изменения времени жизни в п-базе зависит от уровня инжекции следующим образом:

$$\frac{1}{k_{\tau}} = 4 \cdot 10^4 + 5,76 \cdot 10^6 \left(\frac{p}{n}\right)^{0,524} \quad (11)$$

Как видно из (6), время жизни дырок при облучении обратно пропорционально радиационной дозе.

Таким образом, задача сводится к адаптации подхода [1] для достаточно корректного описания конкретной топологии прибора и распределения концентрации легирующих примесей в областях.

Результаты расчётов

Моделирование проводилось для следующих параметров прибора: размеры эмиттера 4x4 мкм, размеры базы 8x12 мкм, распределения концентрации примесей соответствуют представленным на рис. 2.

Расчёт радиационного изменения коэффициента передачи тока производился для значений потока ионизирующего излучения в диапазоне от 0 до 1×10^5 рад при напряжении на базе $U_B=0.6$ В и напряжении на коллекторе $U_C=-9$ В. Результаты расчёта представлены на рис. 3. Наблюдается заметное уменьшение коэффициента передачи тока уже при относительно невысоких потоках облучения быстрыми нейтронами.

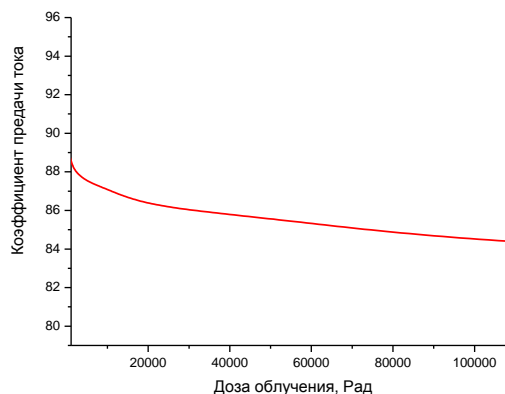


Рис. 3. Зависимость коэффициента передачи тока транзистора от дозы облучения.

Выходные характеристики транзистора рассчитывались при постоянном напряжении на базе $U_B=0,5$ В. На рис. 4 приведена зависимость тока коллектора от напряжения на коллекторе до облучения и для доз 2×10^5 Рад и 5×10^5 Рад.

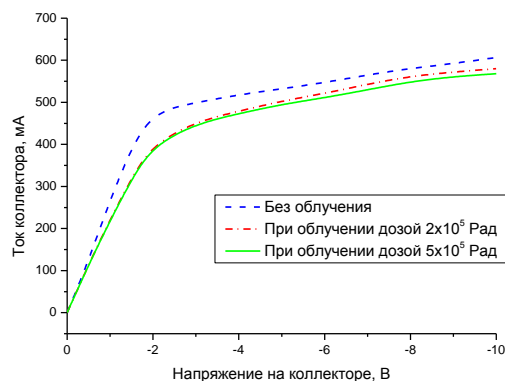


Рис. 4. Выходные характеристики транзистора до и после облучения.

Наиболее значительное уменьшение тока коллектора соответствует напряжению на коллекторе менее 5 В.

Заклучение

Разработана физико-математическая модель и программное обеспечение для моделирования радиационно-индуцированных изменений характеристик р-п-р биполярных транзисторов.

Установлено, что с ростом поглощённой радиационной дозы возрастают рекомбинационные процессы в базе, вызывающие падение выходного тока и, следовательно, коэффициента передачи тока.

Список литературы

1. Вологдин Э.Н., Лысенко А.П. Радиационная стойкость биполярных транзисторов. Москва. 2000. 101 с.
2. Зеегер К. Физика полупроводников. Москва: Мир, 1977. 615 с.
3. Степаненко И.П. Основы теории транзисторов и транзисторных схем. Москва: Энергия, 1977. 672 с.
4. Вологдин Э.Н., Лысенко А.П. Интегральные радиационные изменения параметров полупроводниковых материалов. Москва. 1999.

SIMULATION OF INFLUENCE OF NEUTRON FLOW ON P-N-P BIPOLAR TRANSISTOR CHARACTERISTICS

S.A. Miskiewicz¹⁾, A.F. Komarov¹⁾, V.V. Michailov¹⁾, G.M. Zayats²⁾

¹⁾Elionics laboratory, Institute of Applied Physics Problems, BSU, 7 Kurchatov street, 220045, Minsk, Belarus, komarAF@bsu.by

²⁾Institute of Mathematics, Academy of Sciences of Belarus, 11 Surganov Str., 220072 Minsk, Belarus, zayats@bas-net.by

We have developed numerical model and software to simulate the ionizing radiation influence on the bipolar transistor parameters. The software allows to calculate the input and output characteristics, the current transmission coefficient and other parameters under the irradiation for various temperatures, base and collector voltages.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Ti-Zr-Si-N

В.В. Пилько¹⁾, А.С. Камышан¹⁾, Я. Партыка²⁾

¹⁾Лаборатория элионики, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, Минск, 220045, Беларусь

²⁾Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В работе представлены основные принципы определения радиационной стойкости конструкционных материалов, сплавов и покрытий. Определена пороговая доза блистеризации широкого спектра материалов, в том числе наноструктурированных покрытий Ti-Zr-Si-N. Методами оптической микроскопии в сочетании с интерференцией исследована морфология образцов после высокоэнергетической имплантации ионов водорода и гелия с последующим отжигом.

Введение

Использование технологий генерации ядерной энергии нового поколения ставит перед материаловедением непростые задачи по получению и исследованию материалов нового класса, обладающих широким спектром необходимых характеристик. В ядерных реакторах материалы подвергаются интенсивному воздействию: высокодозное облучение нейтронами, высокая температура, агрессивная коррозионная среда. Одной из основных причин деградации материалов в ядерных реакторах является образование продуктов реакций трансмутации, таких как водород и гелий. Реакции радиационного распада могут стимулировать образование большого количества дефектов, таких как вакансии, атомы в междоузлиях, кластеры. Аккумуляция этих дефектов может привести к охрупчиванию, аморфизации, блистерингу и радиационному набуханию, и как итог к деградации свойств конструкционных элементов. Наноструктурированные покрытия, в состав которых входят бинарные и тернарные нитриды переходных металлов, широко известны своими исключительными трибомеханическими свойствами, высокой стойкостью к окислению, термостабильностью [1], что делает их использование в качестве покрытий для конструкционных элементов ядерных реакторов весьма перспективным.

В данной работе для определения радиационной стойкости материалов и покрытий мы предлагаем экспрессный метод, суть которого состоит в высокоэнергетичной, высокодозной имплантации ионов водорода и гелия с последующим термическим отжигом.

Оценка эффективности методики

Проведем оценки эффективности воздействия имплантации ионов на конструкционные материалы атомных реакторов в сравнении с облучением этих материалов в реакторе. При заданной в расчете дозе имплантации ионов водорода и гелия в стальные мишени концентрация примеси в области максимума распределения их атомов равна 2×10^{22} и 1×10^{22} атомов/см³ соответственно. Табулированное в [2] значение плотности этих атомов для Fe составляет 8.5×10^{22} атомов/см³. Таким образом, максимальная концентрация примеси в указанных материалах составляет 19 и 9.5 ат.% для водорода и гелия соответственно. Это значение существенно превышает величину равновесного предела растворимости. Концентрация атомов — продуктов реакций трансмутации в реакторных материалах измеряется в еди-

ницах аррм (atom part per million), т. е. по количеству атомов трансмутанта в расчете на один миллион атомов исходного материала. Скорость образования водорода составляет 720 аррм в 10 лет. Поступление He в материал выгорядки активной зоны реактора ВВЭР-1000 составляет 2400–3000 аррм в 10 лет. Для условий активных зон реакторов деления с водой под давлением скорость поступления водорода из теплоносителя составляет ~31000 аррм в 10 лет. Таким образом, по критерию количества внедренных в реакторный материал атомов водорода имплантация их доз свыше 1×10^{16} атомов/см² превосходит реальное поступление примесей в этот материал за период эксплуатации. При расчетной дозе имплантации водорода и гелия количество генерированных вакансий в области максимума их распределения равно 4×10^{23} и 3×10^{24} см⁻³ соответственно. Для этих случаев расчет дает 4.7 и 35.3 смещений в расчете на один атом мишени.

В радиационном материаловедении интенсивность генерации радиационных дефектов принято характеризовать количеством смещений атома в единицу времени (с.н.а./время). Для большинства современных реакторов (ВВЭР, PWR, BWR) эта величина лежит в диапазоне от 0.05 до 0.1 с.н.а. за 40 лет. Для активных элементов реакторов на быстрых нейтронах и перспективных моделей реакторов эта величина может достигать 100–200 с.н.а./год. Можно утверждать, что по критерию количества смещенных атомов имплантация доз свыше 1×10^{16} атомов/см² превосходит реальное значение для современных реакторов и соответствует жестким условиям эксплуатации. Суммируя вышеизложенное, можно сделать заключение о том, что имплантация доз атомов водорода и гелия в реакторный материал свыше 1×10^{16} атомов/см² эффективно моделирует процесс реальной его эксплуатации. Наиболее адекватное воссоздание реальных температурных условий в атомном реакторе достижимо при "горячей имплантации", однако первым приближением может служить постимплантационный отжиг.

Условия эксперимента

Для более точного планирования экспериментов по ионной имплантации было проведено моделирование процесса имплантации ионов водорода и гелия в железо с помощью программы SRIM. Результаты этого моделирования представлены на рис. 1. На рисунке показаны профили атомов гелия,

имплантированных в железо и вакансий, созданных имплантацией атомов гелия в этот материал. В случае внедрения ионов водорода в такую мишень профили имплантированных атомов и вакансий лишь незначительно отличаются по форме.

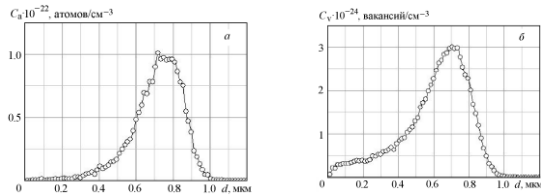


Рис. 1. Распределение атомов гелия, имплантированных в образец железа (а) и вакансий, созданных в этом образце имплантацией атомов гелия с энергией 300 КэВ дозой 3×10^{17} атомов/см² (б).

Из сравнения рисунков 1а и 1б видно, что максимумы кривых распределения радиационных дефектов лежат ближе к поверхности, чем максимумы распределения ионов, однако различие положений максимумов настолько незначительно, что можно предположить, что вакансионный максимум может служить эффективным стоком для имплантированных атомов.

Образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т, стали ЭИ-847, и стали 12Х18Н10Т с покрытием Ti-Zr-Si-N размером 1×2 см² подвергались облучению высокими дозами ионов водорода и гелия в диапазоне 1×10^{16} - 7×10^{17} с шагом 1×10^{16} для определения пороговой дозы блистеризации. С целью визуализации дефектов все образцы отжигались при температуре 750 °С. Исследования эволюции дефектообразования проводились методами растровой и оптической микроскопии в сочетании с интерференцией.

Покрyтия Ti-Zr-Si-N наносились методом реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней Ti-Zr-Si (56, 36 и 8 и 36, 56 и 8 ат.%, соответственно). Режимы нанесения соответствовали недостатку, стехиометрическому содержанию и избытку азота в покрытии.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены оптические микрофотографии, демонстрирующие эволюцию и сегрегацию дефектов в стали ЭИ-847, являющейся основным материалом для изготовления тепло-выделяющих элементов ядерных реакторов. На рисунках можно наблюдать, как отдельные блистеры (рис. 2а) объединяются (рис. 2б) в протяжённые комплексы, преимущественное направление которых мы связываем с направлением, в котором происходила механическая обработка исходного материала. Рис. 2в представляет собой переходную картину от 2а к 2б. На рис. 2г мелкие блистеры объединены в большой комплекс, механические напряжения в котором при отжиге привели к разрушению материала.

На рис. 3 представлена оптическая микрофотография одного крупного распавшегося блистера в имплантированной гелием стали 12Х18Н10Т после отжига при 750 °С в течение 5 мин.

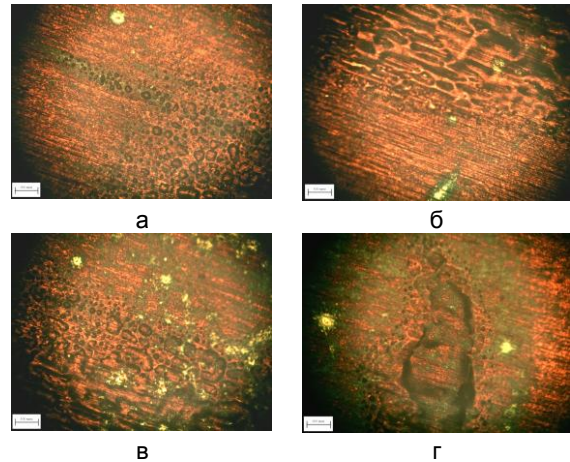


Рис. 2. Оптическая микрофотография облученного ионами He⁺ дозами 5×10^{17} (а) и 7×10^{17} (б,в,г) ион/см² с энергией 500 кэВ и отожженного при 750 °С образца сплава ЭИ-847.

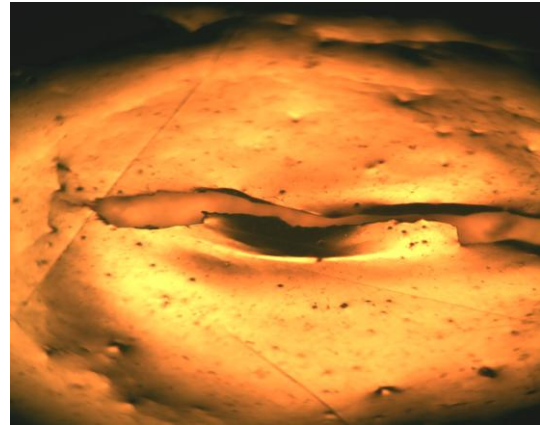


Рис. 3. Оптическая микрофотография крупного распавшегося блистера в имплантированной гелием стали 12Х18Н10Т после отжига 750 °С, 5 минут.

Фотография иллюстрирует процесс выделения внедренного гелия на глубокозалегающих вакансионных комплексах, созданных ионным облучением. Очевидно, что в данном случае поверхность материала не является эффективным стоком дефектов.

Как показано в наших предыдущих работах [3,4], покрытия Ti-Zr-Si-N обладают высокими трибомеханическими характеристиками (твёрдость, износостойкость). Наличие в этих структурах циркония, обладающего малым сечением эффективного взаимодействия с тепловыми нейтронами, и его структура, аналогичная дисперсионно упрочнённым сталям, являющимся материалом для создания элементов ядерных реакторов, делает эти покрытия перспективным объектом исследования для экспресс-методики определения радиационной стойкости. Исследования структуры покрытий позволяют предположить, что они будут являться эффективным барьером для диффузии водорода в активные зоны реакторов.

На рис. 4 изображены оптические микрофотографии серии образцов покрытий Ti-Zr-Si-N, полученных путём распыления композиционных

мишеней с избытком циркония (а, в, д) и избытком титана (б, г, е), в режимах недостатка (а, б), стехиометрического содержания (в, г), избытка (д, е) реактивного газа, облучённых ионами He^+ с энергией 500 кэВ и отожжённых при 750 °С.

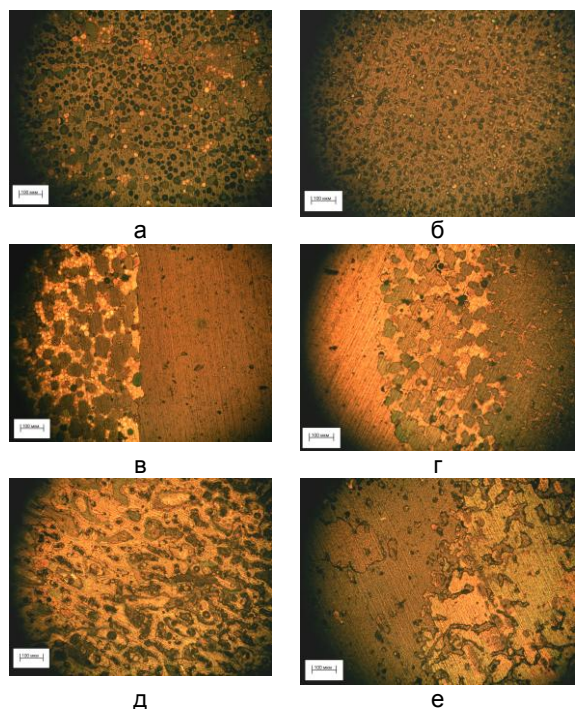


Рис. 4. Оптическая микрофотография облученных ионами He^+ дозами 3×10^{17} (а, б), 5×10^{17} (в, г) и 7×10^{17} (д, е) ион/см² с энергией 500 кэВ и отожженных при 750 °С образцов стали 12Х18Н10Т с покрытием Ti-Zr-Si-N.

Фотографии демонстрируют эволюцию дефектов, сходную с картиной эскалации дефектов в стали ЭИ-847. Ввиду высокой твёрдости покрытий на фотографиях можно наблюдать явление «флекинга». Пороговые дозы блистеризации для всех исследованных материалов составили: $4,5 \times 10^{17}$ ион/см² для стали ЭИ-847, 9×10^{16} ион/см² для стали 12Х18Н10Т; $1,2 \times 10^{17}$, 8×10^{16} , 5×10^{16} ион/см² для покрытия Ti-Zr-Si-N, полученного распылением мишени с избытком циркония в режимах недостатка, стехиометрического содержания и избытка азота соответственно; $3,3 \times 10^{17}$, $1,4 \times 10^{17}$, 9×10^{16} ион/см² для покрытия Ti-Zr-Si-N, полученного распылением мишени с избытком титана в режимах недостатка, стехиометрического содержания и избытка азота соответственно. Можно отметить корреляцию между радиационной стойкостью и механическими свойствами по-

крытий [5]. Наибольшую стойкость к облучению (пороговая доза облучения $3,3 \times 10^{17}$) показало покрытие, полученное распылением мишени с избытком титана в режиме недостатка азота с наименьшим модулем упругости ~250 ГПа, и относительно невысокой твёрдостью ~24 ГПа. Пластичность данного покрытия мы связываем с наличием в нём интерметаллида Ti-Zr, представляющего собой твёрдый раствор замещения.

Заключение

Высокоэнергетическая имплантация ионов водорода и гелия с последующим отжигом зарекомендовала себя в качестве эффективного метода экспрессного анализа радиационной стойкости материалов и покрытий.

Проведен расчет параметров процесса имплантации легких ионов, изготовление и облучение образцов стали ЭИ-847, стали 12Х18Н10Т ионами водорода и гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне доз от 1×10^{16} до 7×10^{17} ион/см². Методами оптической микроскопии в сочетании с дифракцией изучена структура поверхности облученных материалов после облучения и термического отжига при температуре 750 °С. Определены пороговые дозы блистеринга для всех изученных материалов. Исследование радиационной стойкости конструкционных материалов и покрытий Ti-Zr-Si-N обнаружило корреляцию между механическими свойствами, определяемыми структурой покрытий, и их радиационной стойкостью. Так, наиболее стойкими оказались покрытия, нанесённые в режимах недостатка и стехиометрического содержания реактивного газа.

Список литературы

1. Barsoum M.W., Radovic M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195.
2. Chu W. K., Mayer J. W., and Nicolet M. A. Backscattering Spectrometry. New York-San Francisco-London: Academic Press, 1978.
3. Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Кукареко В.А., Константинов С.В. Формирование твёрдых и сверхтвёрдых наноструктурированных трёхкомпонентных покрытий на основе титана методом реактивного магнетронного осаждения // Сборник научных статей Наноструктуры в конденсированных средах. Минск, 2013. С. 77-84.
4. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pilko V.V. Formation of nanostructured TiAlN, TiCrN and TiSiN coatings using reactive magnetron sputtering. // Friction and wear. 2014. V. 35. № 3. P. 215-223.
5. Bai X.M., Voter A.F., Hoagland R.G., Nastasi M., Uberuaga B.P. // Science. 2010. V. 273. P. 1631.

RADIATION RESISTANCE OF Ti-Zr-Si-N COATINGS

V.V. Pilko¹, A.S. Kamyshan¹, Ya. Partyka²

¹Elionics laboratory, Institute of Applied Physics Problems, BSU, 7, Kurchatov street, Minsk, 220045, Belarus

²Lublin University of Technology, Lublin, Poland

Basic principles of determination of the radiation resistance of structural materials for nuclear reactors with implantation of high-energy hydrogen and helium atoms have been presented. Threshold blistering doses for all the studied materials including nanostructured coatings Ti-Zr-Si-N have been determined. Parameters of the process of implantation of light ions have been calculated. By means of optical-microscopy and interference methods, the authors have studied the surface structure of the samples after high-energy implantation of H and He atoms followed by annealing.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ СТРУКТУР Al/SiO₂/n-Si, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 3.5 МэВ

Н.А. Поклонский¹⁾, Н.И. Горбачук¹⁾, С.В. Шпаковский²⁾, П.С. Бритыко¹⁾,
Д.А. Неверовский¹⁾, С.Б. Ластовский³⁾, А. Wiecek⁴⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск, 220030, Беларусь

²⁾ ОАО «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца, 121А, 220108, Минск, Беларусь

³⁾ ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки 17, Минск, 220072, Беларусь

⁴⁾ Ruhr-Universitaet Bochum, Universitaetsstrasse 150, Bochum, D-44780, Germany

Исследовались структуры Al/SiO₂/n-Si, облученные электронами с энергией 3.5 МэВ. Флюенс облучения варьировался от 10¹³ до 5·10¹⁵ см⁻². Показано, что облучение структур Al/SiO₂/n-Si электронами приводит к трансформации вида зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от постоянного напряжения смещения *U*. В интервале *U*, соответствующему режимам обеднения и слабой инверсии, облучение структур электронами флюенсами 10¹³–5·10¹⁴ см⁻² вызывает увеличение tgδ более чем на порядок, из-за потерь на перезарядку поверхностных состояний. Для структур, облученных электронами флюенсами ~5·10¹⁵ см⁻², характерно увеличение tgδ во всем исследованном диапазоне *U* (от –40 до +40 В), что связано с возрастанием токов сквозной проводимости через диэлектрик.

Введение

Важным фактором, способствующим повышению эффективности производства интегральных микросхем и дискретных МДП-приборов, является контроль состояния границы раздела диэлектрик/полупроводник [1]. Мониторинг результатов технологических процессов в совокупности с межоперационным контролем тестовых МДП-структур позволяет увеличить выход годных кристаллов. Традиционно для исследования границ раздела диэлектрик/полупроводник используются методы емкостной спектроскопии [2, 3]. Наличие ловушек носителей заряда на границе раздела, с одной стороны, приводит к дополнительной зависимости емкости и от частоты переменного тока, и от напряжения смещения, что затрудняет анализ вольт-фарадных характеристик, зарегистрированных при фиксированной частоте [2–4]. С другой стороны, это же определяет потенциальную перспективность использования методов импедансной спектроскопии [5]. Выполнение измерений в широком интервале частот позволяет существенно дополнить информацию, полученную из традиционного анализа вольт-фарадных характеристик.

Цель работы — исследовать влияние вводимых облучением электронами дефектов на вольт-фарадные характеристики и частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь структур Al/SiO₂/n-Si.

Методика эксперимента

Структуры Al/SiO₂/n-Si изготавливались на пластинах (100) монокристаллического кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см (КЭФ-4.5), выращенных методом Чохральского. Толщина пластин — 380 мкм. Слой диоксида кремния формировался термическим окислением при температуре 950 °С в течение 225 минут. Толщина слоя SiO₂ составляла 420 нм. На планарной стороне пластины поверхность слоя диоксида кремния термическим напылением наносился алюминий. Толщина слоя алюминия — 0,7 мкм. Площадь алюминиевой металлизации на диоксиде кремния — 1,85×1,85 мм². Для создания

омического контакта к непланарной стороне кремниевой пластины при температуре 1000 °С проводилась диффузия фосфора из газовой фазы PCl₃ в течение 6 мин. Удельное поверхностное сопротивление после диффузии фосфора составляло 4.55 Ом/□. Контакты к непланарной стороне формировались напылением Al с последующим вжиганием при температуре 400 °С в атмосфере азота. Толщина слоя алюминия на омическом контакте к непланарной стороне — 0.7 мкм. Пластины механическим скрайбированием разделялись на кристаллы площадью 2.5×2.5 мм².

При комнатной температуре структуры облучались электронами с энергией 3.5 МэВ на ускорителе Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

Измерения действительной и мнимой части импеданса $Z = Z' + iZ''$ выполнялись в диапазоне частот от 20 Гц до 2 МГц на измерителе LCR E4980A. Амплитуда синусоидального измерительного сигнала составляла 40 мВ. Постоянное напряжение смещения *U* изменялось в пределах от –40 до 40 В. Все измерения выполнялись в темноте при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зарегистрированные при частоте переменного тока $f = 1$ МГц вольт-фарадные характеристики исходных структур и структур, облученных электронами с энергией 3.5 МэВ. Отметим, что помимо сдвига напряжения плоских зон, для облученных структур наблюдается существенное изменение вида вольт-фарадных характеристик. Например, по сравнению с исходными, рост емкости *C* облученных структур происходит в существенно более широком интервале *U*. Согласно [2, 3] это связано с влиянием заряда, локализованного на поверхностных состояниях. Характерной особенностью вольт-фарадных характеристик облученных структур является меньшие значения емкости в режиме сильной инверсии. Для облученных структур данный режим наблюдается при напряжениях смещения –20 В и менее, для исходных — при

$U < -8$ В. Снижение емкости в режиме сильной инверсии связано с компенсацией кремния радиационными дефектами, что приводит к большей толщине слоя области пространственного заряда в кремнии [3].

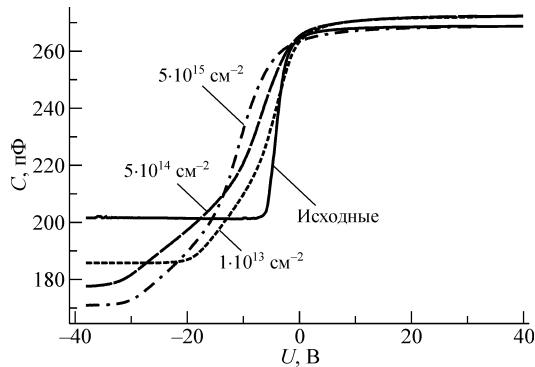


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики структур $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$, зарегистрированные при частоте переменного тока 1 МГц. Флюенсы облучения электронами с энергией 3.5 МэВ указаны на рисунке.

На рис. 2 показаны зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ исходных и облученных структур от напряжения смещения U . Зависимости $\text{tg } \delta(U)$ для исходной структуры имеют максимум при напряжении $U \approx -4$ В. Рост флюенса облучения приводит к значительному (более порядка) увеличению потерь в интервале напряжений от -20 до 0 В и сдвигу максимума на зависимости $\text{tg } \delta(U)$ в направлении отрицательных значений U . Для структур, облученных электронами флюенсами $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, характерно увеличение $\text{tg } \delta$ во всем исследованном диапазоне U (от -40 до $+40$ В).

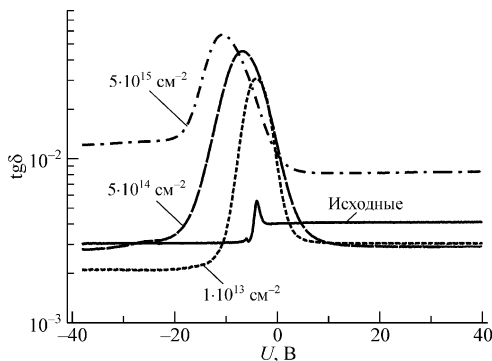


Рис. 2. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от напряжения обратного смещения U . Флюенсы облучения электронами с энергией 3.5 МэВ указаны на рисунке. Измерения выполнены при частоте переменного тока 1 МГц.

Возможными являются несколько причин увеличения $\text{tg } \delta$ по мере роста флюенса облучения электронами: рост токов сквозной проводимости, происходящий за счет накопления радиационных дефектов в окисле [2, 3]; увеличение потерь на перезарядку радиационных дефектов в области пространственного заряда кремния [6] за счет роста их концентрации; и увеличение потерь на перезарядку поверхностных состояний [2, 3].

Первая из указанных причин должна приводить к увеличению $\text{tg } \delta$ практически при любых

напряжениях смещения и, как следует из данных, представленных на рис. 2, существенный вклад она вносит при флюенсах облучения $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При меньших флюенсах облучения наиболее вероятным является рост $\text{tg } \delta$ за счет увеличения потерь, связанных с перезарядкой поверхностных состояний. Известно [3], что вероятность захвата носителей заряда поверхностными состояниями существенно зависит от величины (и знака) поверхностного потенциала. В таком случае максимум $\text{tg } \delta$ должен наблюдаться при напряжениях, соответствующих режимам обеднения структур, что и видно на рис. 2. Кроме этого, согласно [2–4], перезарядка центров с глубокими уровнями, к которым относятся и поверхностные состояния должна сопровождаться дисперсией емкости.

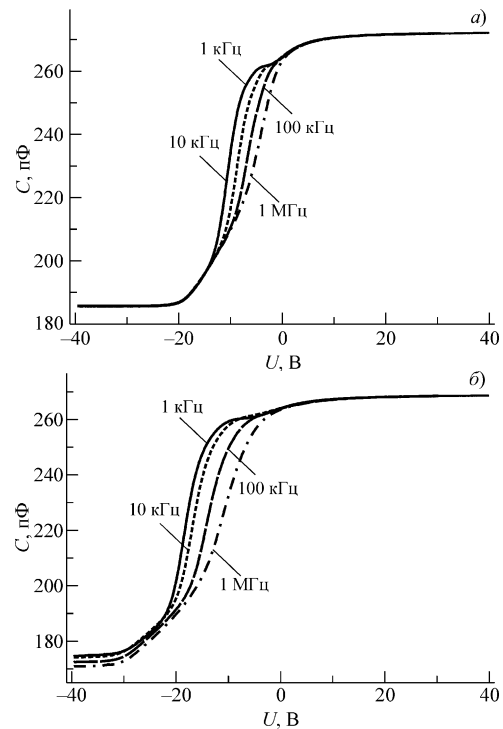


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики структур $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$, облученных электронами с энергией 3.5 МэВ флюенсом 10^{13} см^{-2} (а) и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б). Значения частот переменного тока, при которых выполнялась регистрация вольт-фарадных характеристик указаны на рисунке.

На рис. 3. представлены вольт-фарадные характеристики структур $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$, облученных электронами с энергией 3.5 МэВ флюенсом 10^{13} см^{-2} (а) и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б). Видно, что для структур, облученных электронами как минимальным, так и максимальным (из используемых в данной работе) флюенсами, наиболее значительная дисперсия емкости наблюдается в интервале напряжений от -20 до 0 В, что согласуется с высказанным ранее предположением об определяющем влиянии потерь, связанных с перезарядкой поверхностных состояний. Для структур, облученных электронами флюенсом $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, при напряжениях смещения $U < -30$ В также наблюдается дисперсия емкости. Она связана с перезарядкой радиационных дефектов, локализованных в области пространственного заряда кремния [6].

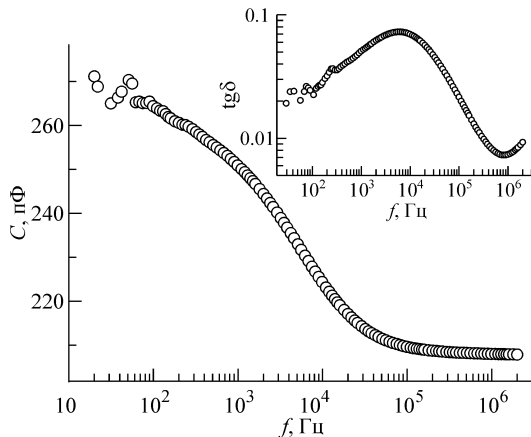


Рис. 4. Зависимость емкости C от частоты переменного тока f для диодов, облученных электронами с энергией 3 МэВ флюенсом $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. На вставке — зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ от частоты f переменного тока. Зависимости получены при напряжении смещения $U = -14 \text{ В}$.

На рис. 4 показана зависимость емкости C от частоты переменного тока f для диодов, облученных электронами с энергией 3.5 МэВ флюенсом $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Представленные данные подтверждают результаты, приведенные на рис. 3. Видно, что при низких частотах, когда в суммарный заряд вносят свой вклад поверхностные состояния емкость структуры больше. По мере увеличения частоты, перезарядка поверхностных состояний не успевает «отслеживать» изменения электрического потенциала и соответственно емкость снижается [3]. На вставке рис. 4 показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ от частоты f переменного тока. Видно, что максимум зависимости $\text{tg} \delta(f)$ наблюдается при частотах, соответствующих дисперсии электрической емкости.

Заключение

Показано, что для структур $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$, облученных электронами с энергией 3.5 МэВ флюенсами 10^{13} – $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, характерна существенная дисперсия емкости при напряжениях постоянного

смещения U , соответствующих режимам обеднения и слабой инверсии. Дисперсия электрической емкости связана с перезарядкой поверхностных состояний и сопровождается появлением максимума на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ от частоты f переменного тока.

Установлено, что облучение структур $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$ электронами приводит к трансформации вида зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ от постоянного напряжения смещения U . В интервале U , соответствующем режимам обеднения и слабой инверсии, облучение структур электронами флюенсами 10^{13} – $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ вызывает увеличение $\text{tg} \delta$ более чем на порядок, из-за потерь на перезарядку поверхностных состояний. Для структур, облученных электронами флюенсами $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, характерно увеличение $\text{tg} \delta$ во всем исследованном диапазоне U (от -40 до $+40 \text{ В}$), что связано с возрастанием токов сквозной проводимости через диэлектрик.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Электроника и фотоника» (задание 1.1.12).

Список литературы

1. Зу С. Технология СБИС. М.: Мир, 1986. Ч. 1. 406 с.
2. Nicollan E.H., Goetzberger A. // The Bell System Technical Journal. 1967. V. XLVI. № 6. P. 1055–1133.
3. Sze S.M. Semiconductor Devices: Physics and Technology, 2nd ed., New York: Wiley. 2001. 574 p.
4. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир. 1977. 562 с.
5. Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications / Ed. by E. Barsoukov, J.R. Macdonald. N.Y.: Wiley. 2005. 595 p.
6. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Шпаковский С.В., Ластовский С.Б., Wieck A. // ФТП. 2010. Т. 44, № 3. С. 397.

DIELECTRIC LOSSES OF $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$ STRUCTURES IRRADIATED WITH 3.5 MeV-ELECTRONS

N.A. Poklonski¹, N.I. Gorbachuk¹, S.V. Shpakovski², P.S. Britko¹,
D.A. Neverovskii¹, S.B. Lastovskii³, A. Wieck⁴

^{1phone: 209-51-10, e-mail: gorbachuk@bsu.by}

²

^{3ul. P. Brovki 19, BY-220072, Minsk, Belarus}

⁴

$\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$ structures irradiated with 3.5 MeV-electrons are studied. Irradiation fluence was varied in the range from 10^{13} to $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. It is shown that the irradiation of the $\text{Al/SiO}_2/n\text{-Si}$ structures with electrons leads to the transformation of the behavior of dependences of the loss tangent $\text{tan} \delta$ on the bias voltage U . In the range of U , which corresponds to the depletion regime and weak inversion, the irradiation of the structures with electrons with fluences of 10^{13} – $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ causes increase in $\text{tan} \delta$ more than an order of magnitude due to the losses caused by the recharging of surface states. For the structures irradiated with electrons with fluences $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, it is characteristic the increase in $\text{tan} \delta$ in the whole range of examined U (from -40 to $+40 \text{ В}$) due to the increase in the currents that pass through dielectric.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ

Ю.М. Покотило¹⁾, А.Н. Петух¹⁾, В.В. Литвинов¹⁾, В.П. Маркевич^{2, 4)}, А.Р. Peaker⁴⁾,
Н.В. Абросимов⁵⁾, А.С. Камышан³⁾, А.В. Гиро¹⁾, К.А. Соляникова¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, Минск, 220050, Беларусь, pokotilo@bsu.by

²⁾ГПНО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, Минск, 220072, Беларусь

³⁾НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь

⁴⁾University of Manchester, Manchester M60 1QD, UK

⁵⁾Institute of Crystal Growth, Berlin, Germany

При имплантации ионов водорода с энергией 330 и 200 кэВ в процессе последующей термообработки в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ формируются водородосодержащие доноры различного типа. Исследованы свойства этих типов доноров. Установлено, что наблюдаемые различия связаны с влиянием поверхности на процесс формирования доноров за счет существенного ее влияния на миграцию сопутствующих имплантации радиационных дефектов.

Введение

Облучение пучками протонов является перспективным физико-технологическим методом модификации электрофизических параметров кристаллов полупроводников [1]. Одним из наиболее интересных свойств внедренного d кремний водорода является то, что при взаимодействии его с радиационными дефектами в процессе термообработки в тонком слое, локализованном в области проецированной длины пробега ионов, формируются мелкие водородосодержащий доноры (Н-доноры) [2]. Недавно нами [3, 4] были обнаружены аналогичные Н-доноры в твердых растворах GeSi , формирующиеся при таких же условиях. В настоящей работе более подробно исследуются их свойства.

Методика эксперимента

Исследования были проведены на образцах твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.06$), выращенных модифицированным методом Чохральского с низким ($< 10^{15} \text{ см}^{-3}$) содержанием кислорода. Кристаллы были легированы фосфором ($8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Для измерений были изготовлены диоды Шоттки путем напыления золота через маску на полированную поверхность кристаллов. Образцы были имплантированы ионами водорода (H^+) энергией 200 и 330 кэВ через слой золота при комнатной температуре потоком $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Профили концентрации Н-доноров измерялись методом вольт-фарадных (С-V) характеристик. Параметры дефектов с глубокими уровнями определялись из измерений спектров DLTS. Образцы отжигались в кварцевой трубке на воздухе.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Из анализа, представленных на рис. 1, профилей распределения Н-доноров следует, что непосредственно после имплантации за счет образования радиационных дефектов акцепторного типа исходная концентрации электронов значи-

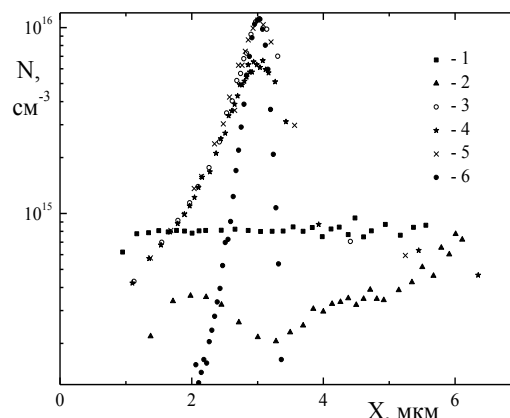


Рис. 1. Профили распределения водородосодержащих доноров в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0.012$), имплантированным ионами H^+ с энергией 330 кэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на различных этапах последующей термообработки: 1 - исх, 2 - $1 \cdot 10^{15}$, 3 - 275°C , 40 мин, 4 - 100°C , 10 ч, 5 - 200°C , 20 мин, 6 - TRIM.

тельно уменьшается. Однако при последующей термообработке (275°C , 40 мин.) возникает узкий концентрационный пик совпадающий с пиком распределения внедренного водорода, построенного по программе TRIM-90. Поэтому естественно связать наблюдаемый пик с формированием Н-доноров [3]. Выдержка образцов при 100°C в течение 10 часов приводит к частичному уменьшению концентрации Н-доноров, а последующая закалка от 200°C в воду восстанавливает их исходное значение. Этот процесс может быть многократно повторен и обусловлен свойством бистабильности части Н-доноров [3].

Из анализа данных рис. 2, полученных при меньшей (200 кэВ) энергии ионов, видно, что ожидаемо пик смещен ближе к поверхности, а максимальное значение концентрации Н-доноров совпадает с предыдущим случаем. Однако в отличие от более высокоэнергетической имплантации отсутствуют бистабильные Н-доноры и время постимплантационной термообработки для достижения предельной концентрации выше более

чем на порядок (рис. 3).

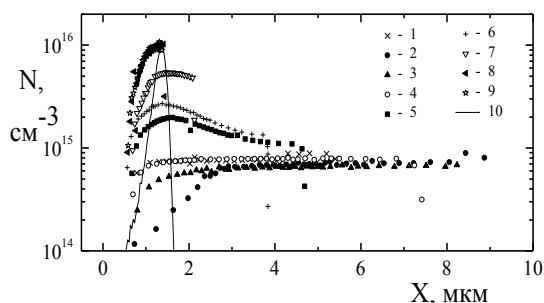


Рис. 2. Профили распределения водородосодержащих доноров в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,012$), имплантированных ионами H^+ с энергией 200 кэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на различных этапах последующей термообработки: 1 – исх, 2 - $1 \cdot 10^{15}$, 3 - 275°C, 20 мин, 4 - 275°C, 80 мин, 5 - 275°C, 120 мин, 6 - 275°C, 160 мин, 7 - 275°C, 240 мин, 8 - 275°C, 360 мин, 9 - 100°C, 10 ч, 10 – TRIM.

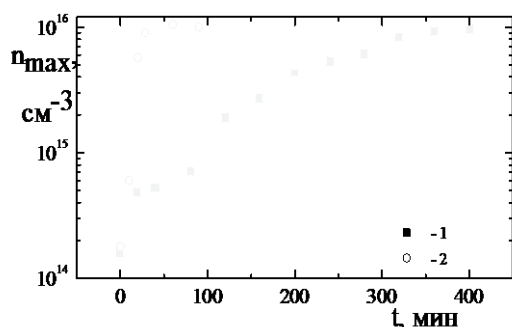


Рис. 3. Изотермический (275°C) отжиг кристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,012$), имплантированных ионами H^+ с энергией 200 (1) и 330 (2) кэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 4 представлена зависимость предельной концентрации Н-доноров в твердых растворах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ при различных энергиях ионов водорода от содержания кремния. Из анализа этих данных следует, что предельная концентрация Н-доноров не зависит от энергии ионов H^+ , но существенно уменьшается с ростом концентрации примеси кремния. Последнее обстоятельство было объяснено нами ранее [3] с учетом захвата внедренного водорода атомами кремния.

Таким образом, несмотря на некоторую схожесть свойств Н-доноров, формирующихся при различных энергиях имплантирующихся ионов, они обладают существенными различиями. Этот факт позволяет предположить, что в отличие от ранее

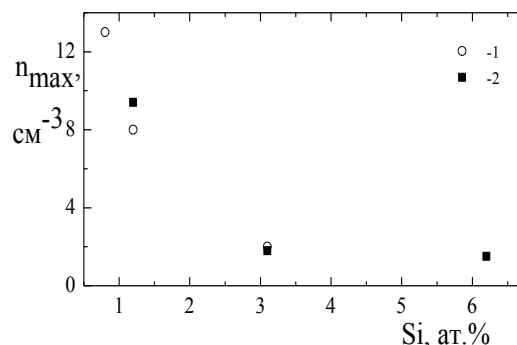


Рис. 4. Зависимость предельной концентрации Н-доноров в кристаллах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, имплантированных ионами H^+ с энергией 330 (1) и 200 (2) кэВ дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, от содержания кремния.

обнаруженных нами [3, 4] в твердых растворах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Н-доноров при меньшей ионов водорода мы наблюдаем новый тип водородосодержащих доноров. Следует отметить, что подобный эффект наблюдался в кремнии [2], когда свойства Н-доноров вблизи поверхности существенно отличаются от таковых образующихся в более глубоких слоях. На наш взгляд, по аналогии с кремнием, это связано с влиянием сопутствующих имплантации радиационных дефектов на формирование Н-доноров [1, 2]. Действительно, исследования изменения периода решетки при имплантации [5] и радиационно-стимулированного перераспределения примесей [1, 6] вблизи поверхности показали, что поверхность является стоком для первичных компонентов и комплексов радиационных дефектов. Поэтому радиационные дефекты не оказывают существенного влияния на формирование Н-доноров вблизи поверхности.

Список литературы

1. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. // ФТП. – 2000. Т. 34. № 2. С. 129.
2. Tokuda Y., Ito A., Ohshima M. // Semicond. Sci. Technol. 1998. V. 13. P. 194.
3. Markevich V.P., Dobaczewski J., Nielsen L., Bonde K., Litvinov V.V., Petukh A.N., Pokotilo Yu.M., Abrosimov N.V., Peaker A.R. // Shin Solid Films. 2008. V.517. P.419.
4. Pokotilo Ю.М., Петух А.Н., Литвинов В.В., Маркевич В.П., Пекар А.Р., Абросимов Н.В. // Письма ЖТФ. 2008. Т. 34. № 1. С.1.
5. Челябинский А.Р., Вариченко В.С., Явид В.Ю., Буренков В.А. // Поверхность. 2004. № 2.- С. 110.
6. Александров О.В., Козловский В.В. // ФТП. 2008. Т. 42. № 3. С. 262.

THE INFLUENCE OF THE SURFACE ON THE FORMATION OF HYDROGEN-RELATED DONORS IN SOLID SOLUTIONS OF GERMANIUM-SILICON

Yu.M. Pokotilo¹⁾, A.N. Petukh¹⁾, V.V. Litvinov¹⁾, V.P. Markevich^{2, 4)}, A.R. Peaker⁴⁾, N.V. Abrosimov⁵⁾, A.S. Kamyshan³⁾, A.V. Giro¹⁾, K.A. Solyanikova¹⁾

¹⁾BSU, physical department, Nezavisimosty av., 4, 220050 Minsk, Belarus, pokotilo@bsu.by

²⁾SSPA "Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", Minsk, Belarus

³⁾The institute of the Applied Physics Problems, Minsk, Belarus

⁴⁾University of Manchester, Manchester M60 1QD, UK

⁵⁾Institute of Crystal Growth, Berlin, Germany

Hydrogen related donors of different types were formed in the $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ crystals after hydrogen ion implantation with energy of 330 and 200 keV and following treatment (3500 C, 20 min). The properties of these types of donors were investigated. It was found that the observed differences have been related to the influence of surface on the formation of donors due to significant influence of the surface on the migration of radiation-induced defects, that accompany implantation.

ТРЕКООБРАЗОВАНИЕ В СПЛАВЕ Ni-Ti ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

В.П. Полтавцева

Институт ядерной физики,

ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032, Республика Казахстан, poltavtseva@inp.kz

Экспериментально изучены закономерности трекообразования в сплаве Ni-Ti при облучении тяжелыми ионами ^{40}Ar , ^{84}Kr и ^{132}Xe МэВ-энергий до флюенса $1 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ в зависимости от фазового состава и параметров облучения. Треки обнаружены в двух- и однофазном сплаве при облучении ионами ^{84}Kr и ^{132}Xe . Показано влияние параметров $E_{\text{ион}}$, M , Z , J на эволюцию треков.

Введение

Проблеме формирования треков в NiTi посвящено сравнительно небольшое количество экспериментальных работ [1, 2]. В монографии [1] представлены данные, полученные при облучении металлическими (^{207}Pb , ^{238}U) ионами ГэВ-энергий, для которых электронные возбуждения выше порогового значения. При этом установлено, что треки наблюдаются в моноклинной фазе NiTi двухфазного сплава Ni-Ti или в кубической фазе NiTi после облучения сплава с моноклинной фазой NiTi. В работе [2] обнаружены треки в двухфазном сплаве Ni-Ti при облучении ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с энергией 147 МэВ. Следовательно, существует вероятность трекообразования в NiTi под воздействием тяжелых ионов с массой ≥ 84 , когда электронные возбуждения в 2 раза ниже порогового значения.

Целью настоящей работы является изучение влияния облучения тяжелыми ионами ^{40}Ar , ^{84}Kr и ^{132}Xe МэВ-энергий в зависимости от фазового состава и параметров $E_{\text{ион}}$, Z , J на трекообразование в сплаве Ni-Ti.

Материал и методы исследования

Исследовали полупромышленный сплав Ni-Ti состава 53,46 вес.% Ni - 46,54 вес.% Ti, состоящий преимущественно из NiTi со структурой B2 (аустенит), NiTi со структурой B19 (мартенсит) и незначительного содержания Ti, избыточного Ni в виде твердого раствора и технологических частиц, близких по составу к $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{C})$. Перед облучением поверхность образцов готовили по отработанной ранее технологии [2]: вырезка методом электроискровой резки, затем механическая шлифовка и полировка на сукне с применением пасты ГОИ. Соотношение фаз B19/B2 в приповерхностном слое порядка 0,6-0,9. Однофазный сплав Ni-Ti со структурой B2 (аустенит) получали в результате отжига двухфазных образцов в вакуумной ($\sim 10^{-4}$ Па) печи в течение 1 ч при 510 К.

Облучение тяжелыми ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (70 МэВ), $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (147 МэВ), $^{84}\text{Kr}^{11+}$ (93 МэВ), $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (93 МэВ), $^{132}\text{Xe}^{17+}$ (141 МэВ) и $^{132}\text{Xe}^{22+}$ (141 МэВ) до флюенса $1 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ осуществляли на ускорителе ДЦ-60 Евразийского университета (Астана). Площадь повреждения $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ м}^2$. Температура образцов в процессе облучения ниже 370 К.

Исследования структуры поверхности образцов проводили методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа JSM-7500F (JEOL, Япония).

Результаты исследования

На рис. 1 приведена микроструктура поверхности двухфазного сплава Ni-Ti после облучения ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ и $^{84}\text{Kr}^{15+}$ при сравнимых параметрах: $A/Z = \sim 5$; $E_{\text{ион}} = 1,75 \text{ МэВ/нукл}$, $J = \sim 100 \text{ нА/см}^2$. При самом большом ($\times 100000$) увеличении и после дополнительного компьютерного увеличения РЭМ-снимка на 500% видны светлые частицы округлой формы – пузырьки размером около 1 нм после облучения ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (рис. 1а). При взаимодействии ионов $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с поверхностью двухфазного сплава Ni-Ti происходит образование как отдельных треков с куполом или открытых размером от 25 до 60 нм, так и объединений из нескольких треков до 122 нм с куполом (рис. 1б). При этом все треки окружены цепочками пузырьков размером до 8 нм.

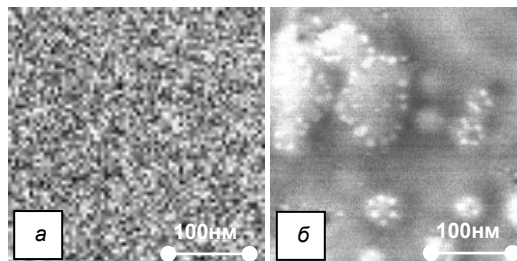


Рис. 1. Микроструктура поверхности двухфазного сплава после облучения ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (а) и $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (б).

В случае однофазного сплава Ni-Ti после облучения ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ и $^{84}\text{Kr}^{15+}$ также обнаружены пузырьки (рис. 2а) и отдельные треки или объединения нескольких треков с куполом, окруженных цепочками пузырьков размером до 8 нм (рис. 2б). Однако минимальный размер пузырьков 70 нм, тогда как максимальный размер достигает 130 нм. Подобные размеры характерны также для отдельных треков и их объединений соответственно. Возможно, это связано с различной интенсивностью тока пучка при облучении ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (100 нА/см^2) и $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (30 нА/см^2).

В связи с этим возникает первый вопрос, а какое влияние оказывает интенсивность тока пучка ионов $^{84}\text{Kr}^{15+}$ на микроструктуру поверхности сплава Ni-Ti. Результаты РЭМ-исследований поверхности двухфазного сплава в зависимости от интенсивности тока пучка ионов приведены на

рис. 3. Из сравнения рис. 2б и рис. 3а, 3б, во-первых, следует, что с уменьшением интенсивности от 94 до 23 нА/см² практически исчезают объединения треков. Это подтверждает тот факт, что с уменьшением количества падающих ионов уменьшается вероятность одновременного падения нескольких ионов вблизи одного места поверхности. Во-вторых, в результате облучения ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с минимальной интенсивностью тока пучка (рис. 3б) внутри отдельного трека, на поверхности его купола происходит образование сформированной однородной нанодисперсной дефектной структуры из едва различимых пузырьков.

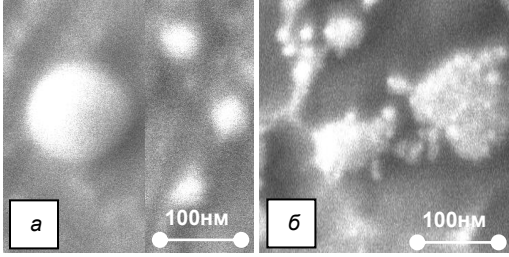


Рис. 2. Микроструктура поверхности однофазного сплава после облучения ионами $^{40}\text{Ar}^{8+}$ (а) и $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (б).

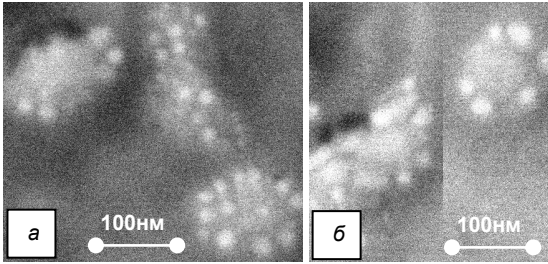


Рис. 3. Микроструктура поверхности двухфазного сплава после облучения ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с $J=70$ нА/см² (а) и $J=23$ нА/см² (б).

В-третьих, размер пузырьков в цепочках увеличивается от 8 до 35 нм с уменьшением интенсивности от 94 до 23 нА/см².

Далее отметим, что микроструктура двухфазного (рис. 1б) и однофазного сплава (рис. 3б), полученная при облучении ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с близкой минимальной интенсивностью тока пучка, различается. Это подтверждает вывод о различной чувствительности NiTi со структурой B2 и NiTi со структурой B19' к электронным возбуждениям [1].

Второй вопрос заключается в том, влияет ли заряд тяжелых ионов инертных газов на микроструктуру поверхности сплава Ni-Ti. Существует мнение, не подтвержденное экспериментально или теоретическими расчетами, что в физике твердого тела величина заряда иона не оказывает существенного влияния на повреждение материала.

В соответствии с техническими возможностями и отработанными режимами ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 наибольшее изменение в величине заряда имеет место для криптона ($Z = 11+$,

$15+$) и ксенона ($Z = 17+$, $22+$) с близкими параметрами облучения: $E_{\text{ион}} = 1.11$ и 1.07 МэВ/нукл, $J = 37$ и 42 нА/см² соответственно.

Согласно не приведенным в работе данным РЭМ - исследований поверхности двухфазного сплава, характерной особенностью дефектной структуры после облучения более легкими ионами криптона с Z , равным $11+$ и $15+$, является образование отдельных треков с куполом или открытых размером до 43 нм и окруженных цепочками пузырьков. Увеличение заряда иона криптона проявляется лишь в незначительном увеличении количества отдельных треков с темным или более светлым куполом.

Из сравнения микроструктур двухфазного сплава после облучения ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ с энергией 93 и 147 МэВ установлено, что в результате облучения с более низкой энергией не наблюдаются объединения треков. Отсутствие таких треков может быть связано либо с различием в энергии ионов $^{84}\text{Kr}^{15+}$, либо интенсивности тока пучка.

По оценкам энергия ионов $^{84}\text{Kr}^{15+}$ различается в 1.6 раз, а интенсивность тока пучка в 2.5 раза. Величина электронных возбуждений при этом увеличивается на 0.7 кэВ/нм. Интенсивность тока пучка, как видно из сравнения рис. 1а и рис. 3а, 3б, оказывает более сильное влияние на эволюцию треков. Отсюда можно сделать вывод о том, что основной причиной отсутствия объединений треков является более низкая интенсивность тока пучка.

Результаты РЭМ - исследований поверхности двухфазного сплава в зависимости от заряда более тяжелых ионов ксенона с энергией 141 МэВ приведены на рис. 4. Видно, что изменение Z от $17+$ до $22+$ приводит к существенным изменениям дефектной структуры двухфазового сплава Ni-Ti. Так, при низком значении заряда наблюдается еще несформированная в процессе облучения дефектная структура (рис. 4а), тогда как для более высокого заряда имеет место хорошо сформированная дефектная структура (рис. 4б).

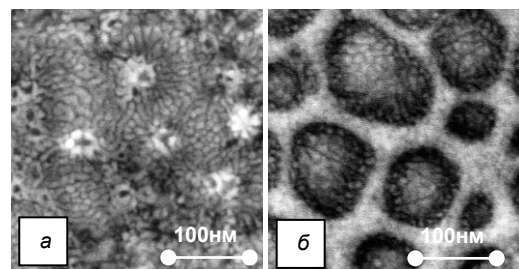


Рис. 4. РЭМ – изображения поверхности, облученной ионами $^{132}\text{Xe}^{17+}$ (а) и $^{132}\text{Xe}^{22+}$ (б).

Основой микроструктуры после облучения ионами $^{132}\text{Xe}^{22+}$ является сетка округлых или продолговатых треков с куполом и высоко выступающими над ними ободками. Внутри треков на поверхности куполов и на ободках видна хорошо сформированная однородная нанодисперсная дефектная структура из пузырьков.

Аналогичный эффект формирования однородной нанодисперсной дефектной структуры

внутри трека на поверхности купола обнаружен также при облучении ионами ${}^{84}\text{Kr}^{15+}$ с энергией 147 МэВ и низкой интенсивностью тока пучка (рис.3,б). Из сравнения параметров облучения ионами ${}^{84}\text{Kr}^{15+}$ и ${}^{132}\text{Xe}^{22+}$ следует, что энергия обоих ионов и флюенс облучения одинаковы, а вот интенсивность тока пука различается в 2 раза (23 и 42 нА/см² соответственно). По-видимому, наличие едва видимых пузырьков в случае облучения ионами ${}^{84}\text{Kr}^{15+}$ при одинаковом увеличении РЭМ – изображения обусловлено более низкой интенсивностью тока пучка.

Однако тип треков и их плотность после облучения ионами ${}^{84}\text{Kr}^{15+}$ и ${}^{132}\text{Xe}^{22+}$ при сравнимых параметрах резко отличаются (рис. 3б и рис. 4). Так, в случае облучения ионами ${}^{132}\text{Xe}^{22+}$ вся площадь повреждения покрыта сплошной сеткой треков с куполом размером от 45 до 150 нм и разделенных ободками (рис. 4). Однако для ионов ${}^{84}\text{Kr}^{15+}$ редкие отдельные треки с куполом, окруженные цепочками светлых частиц, неравномерно распределены по площади повреждения (рис. 3б). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о роли массы тяжелых ионов в эволюции треков, особенно, когда $M \geq 84$.

Заключение

Таким образом, на основе сравнительного анализа полученных методом растровой электронной микроскопии результатов выявлены особенности трекообразования в сплаве Ni-Ti при облучении тяжелыми ионами инертных газов. Показано, что независимо от фазового состава треки в виде отдельных или объединений и сетки с высокими ободками обнаружены в результате облучения при сравнимых параметрах ионами криптона и ксенона соответственно. Установлена роль заряда иона в формировании сетки треков. При этом интенсивность тока ионов криптона влияет на структуру треков.

Список литературы

1. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк Ф.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: Изд-во МГУ, 2005. 640 с.
2. Poltavtseva V.P., Kislitsin S.B., Satpayev D.A. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 81. P. 01234.

TRACK FORMATION IN Ni-Ti ALLOY UNDER IRRADIATION OF INERT GASES HEAVY IONS

V.P. Poltavtseva
Institute of Nuclear Physics,
 Ibragimov str. 1, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan, poltavtseva@inp.kz

The patterns of track formation were experimentally studied in the Ni-Ti alloy under irradiation by heavy ions of ${}^{40}\text{Ar}$, ${}^{84}\text{Kr}$ and ${}^{132}\text{Xe}$ of MeV energies to the fluence of $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ depending on the phase composition and exposure parameters. The tracks were found in two - and single-phase alloys irradiated by ${}^{84}\text{Kr}$ and ${}^{132}\text{Xe}$ ions. The influence of $E_{\text{ион}}$, M , Z , J parameters on the evolution of tracks is shown.

РЕЛАКСАЦИЯ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО РЕЗИСТА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

В.С. Просолович, Д.И. Бринкевич, Ю.Н. Янковский
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, *prosolovich@bsu.by*

Методом атомно-силовой микроскопии экспериментально показано, что в процессе ионной имплантации на поверхности позитивного фоторезиста ФП2190 формируются неравномерно распределенные по поверхности конусообразные структуры. Высота, диаметр в основании и плотность распределения таких структур зависит от условий облучения и вида имплантированных ионов. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности фоторезиста обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое фоторезиста.

Введение

Повышение степени интеграции обуславливает возрастание роли ионной имплантации в создании активных областей интегральных микросхем. Основным материалом, обеспечивающим маскирование ионного пучка, является фоторезист. Однако влияние ионной имплантации на морфологию поверхности фоторезистов практически не исследовано. Указанные обстоятельства и определили цель настоящей работы – исследование модификации ионным облучением поверхности позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы.

Методика эксперимента

Пленка фоторезиста толщиной 1.8 мкм наносилась на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и механическим способом на профилометре «Dectak». Имплантация ионами Ni^+ , Fe^+ , Ag^+ , B^+ и Sb^+ с энергией 30 – 60 кэВ в интервале доз $F=1 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторах ИЛУ-3 и «Везувий-6». Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации на ИЛУ-3 использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0.36 \pm 0.008 \text{ Гр/с}$. Интервал поглощенных доз 6 – 200 кГр.

Морфология поверхности полимерной пленки, модифицированной ионной имплантацией, исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре на приборе Solver P47 Pro в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Значения среднеарифметической шероховатости R_a усреднялись по результатам не менее

чем 5 измерений в различных точках образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные для всех исследовавшихся полимеров трёхмерные АСМ изображения имплантированной поверхности показаны на рис. 1. Рельеф исходной (неимплантированной) поверхности достаточно гладкий, средняя арифметическая шероховатость R_a составляет $\sim 0.2 \text{ нм}$. Высота отдельных неровностей не превышает 1.5 – 2 нм.

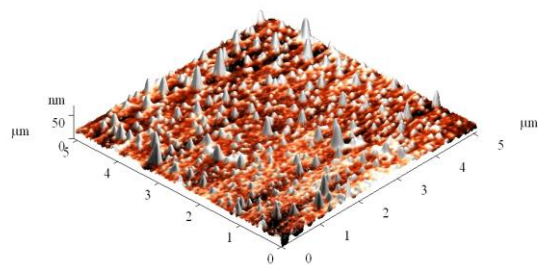


Рис. 1. АСМ изображения поверхности фоторезиста, имплантированного ионами Fe дозой $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Имплантация приводит к появлению на поверхности фоторезиста конусообразных структур (рис. 1), которые наблюдались при всех имплантированных ионах уже на начальных дозах. Высота, диаметр в основании и плотность таких образований зависела от вида имплантированного иона и условий облучения. Конусообразные структуры распределены по поверхности фоторезиста очень неравномерно. Среди них преобладают достаточно крупные структуры с диаметром в основании $\sim 100-150 \text{ нм}$ и высотой до 50-60 нм. С ростом дозы имплантации размеры конусообразных структур уменьшаются, их количество растет и при дозах свыше $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ они начинают перекрываться. На отдельных образцах наблюдались «кратеры», обусловленные, вероятнее всего, выходом остатков растворителя и азо-

та, образующегося при радиационном разложении диазохинона.

С образованием конусообразных структур при имплантации связан существенный рост среднеарифметической шероховатости R_a (рис. 2) на начальных дозах имплантации. Отметим, что величина R_a существенным образом зависит от условий имплантации. Так, при имплантации на ускорителе «Везувий-6» величина R_a обычно ниже (примерно в 3-4 раза), чем на имплантаторе ИЛУ-3. Масса имплантируемого иона оказывает существенно меньшее влияние. Значения R_a для разных ионов различались не более чем на 50-60% при имплантации на одном имплантаторе (рис. 2).

При увеличении дозы Φ имплантации наблюдается снижение величины R_a , причем для более тяжелых ионов это снижение наблюдается при меньших значениях Φ (рис. 2а).

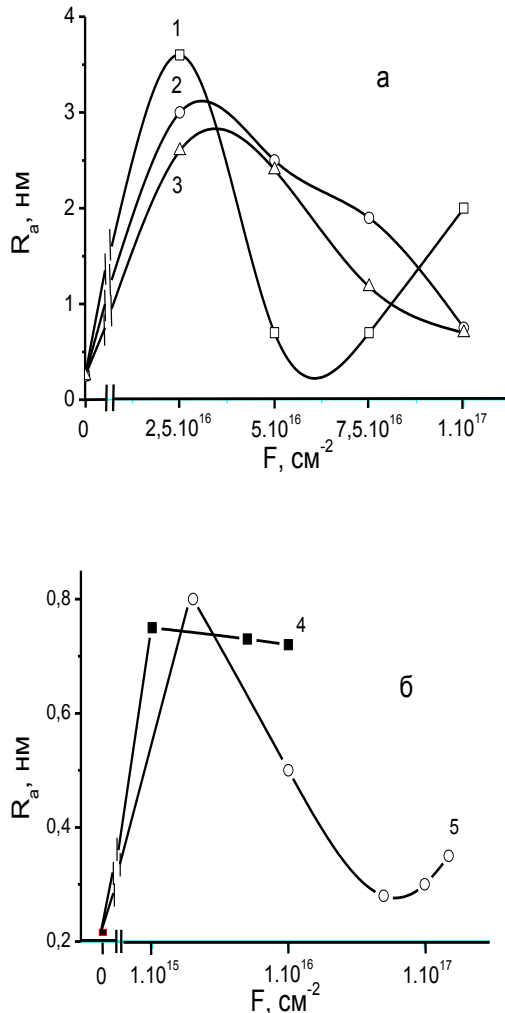


Рис. 2. Дозовые зависимости шероховатости R_a образцов имплантированных ионами Ag (1), Ni (2) и Fe (3) на ускорителе ИЛУ-3 (а) и ионами В (4) и Sb (5) на ускорителе «Везувий-6» (б).

Существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдается. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений,

составлявшей ~ 20 нм, при дозах имплантации вплоть до 1·10¹⁶ см⁻². Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [1], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации тонким ионным пучком тонкой полиимидной пленки. Так, в работе [1] показано, что распыление (усадка) пленки полиимида наблюдается при флюенсах ионов Fe⁺ и Au⁺ свыше 1·10¹⁷ см⁻² и даже при $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$ см⁻² величина усадки не превышала 80 нм, что существенно ниже толщины пленки. Такого же результата следовало ожидать и для полимерной пленки фоторезиста.

Объяснить полученные экспериментальные результаты можно с учетом следующего. При высокоэнергетичном воздействии происходит процесс ионизации, заключающийся в удалении электрона с определенной молекулярной орбитали и формировании так называемой «дырки». В макромолекулах следует учитывать возможность образования делокализованных ионизированных состояний с эффективным размером, существенно превышающим размер элементарного звена, и возможность быстрой (недиффузионной) миграции «дырки» по цепи макромолекулы на значительные в молекулярном масштабе расстояния. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция молекулы) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие эффективной миграции «дырок» и переноса возбуждения [2]. Следует также учитывать микрофазную неоднородность (микрогетерогенность) макроструктуры полимера. В полимерных материалах возможен перенос электрона или «дырки» через границу раздела фаз, что может привести к локализации радиационных повреждений в определенных микрообластях системы (например, вблизи раздела фаз) [2]. Проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности полимера, и являются, на наш взгляд, наблюдавшиеся экспериментально конусообразные структуры на поверхности имплантированного полимера.

Наличие локальных упругих напряжений сжатия в полимере, например, у границы раздела микрофаз позволяет оценить размер конусообразных структур. Так, плотность упругой энергии в сжатом материале [3]:

$$f = p^2 / 2E,$$

где p – напряжение, E – модуль упругости. Релаксация напряжений сжатия может приводить к формированию конусообразных структур. Если считать упругие напряжения сферическими с радиусом r , то при образовании «конуса» освобождается упругая энергия в объеме $\sim r^3$ равная

$$-\Delta F_{упр} = f \cdot r^3 = (p^2 / 2E) r^3$$

и требуется затрата работы на создание новой поверхности площадью $\sim l^2$

$$\Delta F_{пов} = l^2 \sigma,$$

где σ – поверхностная энергия, l – радиус конуса в

основании.

Тогда изменение энергии системы:

$$\Delta F = \Delta F_{упр} + \Delta F_{пов} = \rho^2 \sigma - (\rho^2 / 2E) r^3.$$

Предполагая полную релаксацию $\Delta F = 0$, можно оценить размеры конусов в основании

$$l = \rho (r^3 / 2E\sigma)^{1/2} \quad (1)$$

Таким образом, размеры формирующихся конусообразных структур прямо пропорциональны величине напряжений сжатия и размерам напряженной области в степени 3/2.

Согласно формуле (1) нами была проведена оценка величины напряжений сжатия ρ , необходимой для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур. Для расчета этих напряжений использовались значения модуля упругости E и поверхностной энергии σ из [4]. Оказалось, что для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур с диаметром в основании ~ 200 мкм достаточны упругие напряжения в пределах 0,1 – 1 МПа. Отметим, что такие значения напряжений характерны для тонких промышленных пленок и могут возникать при их сушке. Высокоэнергетичное облучение выступает в данном случае в качестве лишь «спускового крючка» для высвобождения энергии, запасенной в деформированных областях полимера.

Такой подход дает возможность с высокой степенью достоверности описать формирование конусообразных структур на начальных этапах облучения. В области высоких доз имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров в процессе их облучения возможна как релаксация существующих, так и формирование новых полей упругих напряжений вблизи вновь сформированных межфазных границ раздела. Кроме того, в процессе имплантации возможно распыление сформировавшихся ранее конусообразных структур. Эти обстоятельства могут приводить к трансформации конусообразных структур и снижению среднеарифметической шероховатости R_a поверхности фоторезиста, наблюдавшейся в диапазоне флюенсов $(1-5) \cdot 10^{16}$ см⁻².

Возрастание R_a при Φ свыше $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² обусловлено на наш взгляд преимущественно деструкцией и распылением приповерхностного слоя полимера и образованием углеродно-металлических нанокластеров. Так, в работе [1] показано, что сфокусированный ионный пучок при дозах свыше $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² формирует на поверхности по-

лимера «канавку», причем глубина этих «канавок» возрастала с ростом дозы ионов и для ионов Ag^+ составляла около 80 нм при $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻². Этого же следует ожидать и для фоторезиста, имеющего сравнимую с полимером плотность. С другой стороны, отметим, что рассчитанные с помощью программы SRIM [5] пробеги (R_p) ионов Ag^+ в исследованном фоторезисте составили ~ 70 нм. С учетом вышесказанного, можно ожидать при дозах $\sim 1 \cdot 10^{17}$ см⁻² выход на поверхность фоторезиста углеродно-металлических нанокластеров, сформировавшихся на начальной стадии имплантации. Поэтому при этих дозах на поверхности полимера формируется лабиринтоподобная структура, коррелирующая со структурой металлических нанокластеров.

Существенно более низкие значения R_a при имплантации на имплантаторе «Везувий-6» (рис. 2б) по сравнению с ИЛУ-3 (рис. 2а) обусловлены техническими особенностями этих имплантаторов. «Везувий-6» имеет вращающийся барабан, вследствие чего имплантация носит квазиимпульсный характер. С другой стороны, в ИЛУ-3 пластина постоянно находится под пучком ионов.

Заключение

В процессе ионной имплантации происходит модификация морфологии поверхности диазохиноноволачного фоторезиста, выражающаяся в формировании неравномерно распределенных по поверхности конусообразных структур. Высота, диаметр в основании и плотность распределения таких структур зависит от условий облучения и вида имплантированных ионов. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности фоторезиста обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления резистивной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое фоторезиста.

Список литературы

1. Харченко А.А. и др. // Вестник БГУ. Сер.1. 2012. № 2. С. 29-31.
2. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ, 2009. С.169-178.
3. Щукин Е.Д. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53, № 1. С.50-72.
4. Энциклопедия полимеров. М. 1974.
5. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York, 1985 (SRIM-2010 software at <http://www.srim.org>).

RELAXATION OF ELASTIC STRESSES NEAR THE SURFACE OF THE NAPHTHOQUINONDIASIDE-NOVOLAK RESIST AT ION IMPLANTATION

V.S. Prosolovich, D.I. Brinkevich, Yu.N. Yankovski.

Belarusian State University, Nezavisimosty ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, prosolovich@bsu.by

It has been experimentally demonstrated that the formation of cone-shaped structures randomly arranged on the surface of the positive naphthoquinondiazide-novolak photoresist FP2190 was observed under ion implantation. The height, diameter at the base and the distribution density of these structures is dependent on the irradiation conditions, and the type of the implanted ions. The observed changes in the morphology of the photoresist surface is due to the relaxation of stresses generated during manufacture of the film, and radiation-chemical processes in the surface layer of photoresist.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТРАНСМУТАЦИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ НА РЕАКТОРЕ ВВР-К

Н.К. Романова¹⁾, Ш.Х. Гизатулин¹⁾, А.Л. Мартюшов¹⁾, Д.А. Накипов¹⁾, П.В. Чакров¹⁾,
N. Takemoto²⁾, N. Kimura²⁾, T. Saito²⁾, K. Tsuchiya²⁾

¹⁾РГП «Институт ядерной физики» Министерства энергетики Республики Казахстан,
ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032

²⁾Neutron Irradiation and Testing Reactor Center Oarai Research and Development Center Japan
Atomic Energy Agency (JAEA) Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

Представлены результаты совместных работ JAEA (Япония) и ИЯФ (Республика Казахстан) по исследованию технологии трансмутационного легирования кремния на реакторе ВВР-К. Ранее исследования характеристик поля нейтронов методом нейтронно-активационного анализа показали, что для получения нейтронно-легированного кремния с удельным сопротивлением ~400 Ом·см потребуется ~4.4 часа облучения при значении плотности потока тепловых нейтронов $\sim 2.8 \times 10^{12}$ нейтр.·см⁻²·сек⁻¹ в центре канала \varnothing 200 мм.

Введение

Спрос на кристаллы большого диаметра нейтронно-легированного кремния постоянно растёт. Институт ядерной физики в г. Алматы (ИЯФ) эксплуатирует исследовательский водо-водяной реактор ВВР-К на тепловых нейтронах с тепловой мощностью 6 МВт. На реакторе ВВР-К имеется технологическая возможность реализации трансмутационных технологий в каналах большого диаметра: облучательные вертикальные каналы диаметром 100 и 200 мм в боковом водяном отражателе реактора; касательный горизонтальный канал диаметром 190 мм; и ниша тепловой колонны диаметром 1000 мм (рис. 1).

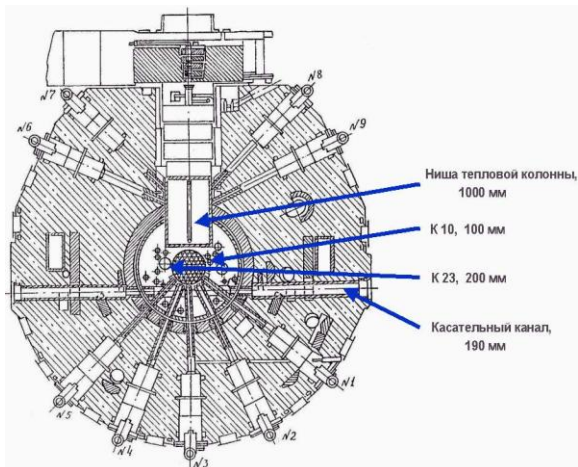


Рис. 1. Каналы большого диаметра на реакторе ВВР-К.

Для исследования возможности трансмутационного легирования кремния был выбран канал №23 (\varnothing 200 мм). Ранее в этом канале были проведены исследования поля нейтронов [1] с помощью имитаторов кремниевых кристаллов. На данный момент в этом канале облучены два кремниевых слитка \varnothing 151 мм.

Нейтронно-физические условия облучения кремниевых кристаллов

Были облучены два кремниевых кристалла: №1 (\varnothing 151мм × 202 мм) и №2 (\varnothing 151мм × 278 мм), доставленные на реактор ВВР-К в рамках кооперации между ИЯФ и Агентством по атомной

энергии Японии (JAEA) по программе «Отработка технологии нейтронного легирования кремния» (Irradiation Technology for NTD-Si) [2].



Рис. 2. Кристаллы кремния.

На момент проведения облучения кремния геометрия активной зоны реактора была такой же, как и при проведении предварительных экспериментов по определению характеристик поля нейтронов в облучательном канале №23 [1]. Экспериментально полученные активационным методом, с использованием флюенс мониторов, характеристики поля нейтронов позволили выбрать оптимальные параметры облучения кремния, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры облучения.

| № | Скорость вращения, об./мин | Флюенс, нейтр·см ⁻² | Время облучения, ч |
|---|----------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 4×10^{16} | 4 |
| 2 | 2 | 4×10^{16} | 4 |

В обоих случаях центр кристалла находился на 13 мм выше центра активной зоны [1]. Радиальная однородность легирования обеспечивалась за счёт вращения кремния в канале с постоянной скоростью в течение всего времени облучения.

Результаты облучения кремниевых кристаллов

После проведения облучения, отстоя и проведения дезактивационных мероприятий, оба кристалла отправлены в Японию для исследований удельного сопротивления. Кристаллы были подвергнуты отжигу и разрезаны на диски с шагом 50

мм по высоте кристаллов (рис. 3), после чего были измерены значения удельного сопротивления каждого образца четырёхзондовым методом.

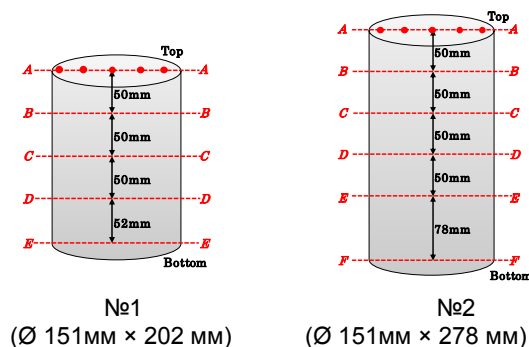


Рис. 3. Схема разрезки кристаллов кремния.

Результаты измерений (в осевом направлении) удельного сопротивления кристаллов представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Значения удельного сопротивления для кристалла №1.

| Точки измерения | Ω , Ом×см |
|-----------------|------------------|
| A – A | 448.3 |
| B – B | 429.3 |
| C – C | 424.6 |
| D – D | 425.3 |
| E – E | 431.0 |

Таблица 3. Значения удельного сопротивления для кристалла №2.

| Точки измерения | Ω , Ом×см |
|-----------------|------------------|
| A – A | 425.1 |
| B – B | 415.5 |
| C – C | 387.3 |
| D – D | 379.7 |
| E – E | 378.3 |
| F – F | 382.7 |

Аксиальная неравномерность ARV (Axial resistivity variation) [3] была оценена следующим образом:

$$ARV = \frac{\rho_{\max} - \rho_{\min}}{\rho_{\min}} \times 100\%$$

где ρ_{\max} - максимальное значение удельного сопротивления (Ом×см);

ρ_{\min} - минимальное значение удельного сопротивления (Ом×см).

ARV для кристалла №1 составила 5.6%, а для кристалла №2 - 12.4%

По результатам исследований признано, что для кремния №1 был получен хороший уровень осевой неравномерности. Для кремния №2 недостаточный уровень осевой неравномерности, который может быть объяснён аксиальной неравномерностью плотности потока нейтронов в реакторе.

Заключение

Проведённые исследования по отработке технологии трансмутационного легирования кремния показали, что на реакторе ВВР-К возможно выполнять трансмутационное легирование кремния в коммерческих целях. Качество легированного на реакторе ВВР-К кремния (радиальная и осевая неравномерность) может быть значительно улучшены за счёт изменения технологии облучения.

Список литературы

1. Романова Н.К., Takemoto N. Определение флюенса нейтронов с использованием флюенс мониторов при облучениях в облучательном канале ВВР-К. Материалы 10-й Международной конференции (IRS-2013). Минск, Республика Беларусь, 24-27 сентября 2013 г. С. 371-373
2. H. Kawamura, et al. Status of International Cooperation in Nuclear Technology on Testing // Research Reactors between JAEA and INP-NNC, JAEA-Review. 2011-042 (2011).
3. International Atomic Energy Agency, Neutron Transmutation Doping of Silicon at Research Reactors, IAEA-TECDOC-1681 (2012).

INVESTIGATION OF POSSIBILITY TO PRODUCE NEUTRON TRANSMUTATION DOPING SILICON AT THE WWR-K REACTOR

N. Romanova¹, Sh. Gizatuln¹, A. Martyshev¹, D. Nakipov¹, P. Chakrov¹,
N. Takemoto², N. Kimura², T. Saito², K. Tsuchiya²

¹INP RK, Almaty, Ibragimova str.1, Republic of Kazakhstan, info@inp.kz

²JAEA, Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken, Japan, ird-support@jaea.go.jp

Irradiation test of silicon ingot was planned using WWR-K in Institute of Nuclear Physics (INP), Republic of Kazakhstan by Japan Atomic Energy Agency (JAEA) and INP. It is possible to irradiate the silicon ingot of 6 inch in diameter at the irradiation channel (\varnothing 200 mm) in the WWR-K. Before the irradiation test, the fabricated Si rotating device was established on the WWR-K, and a preliminary irradiation test using aluminum ingots was carried out to evaluate the irradiation field and to determine the test condition for the silicon ingot. Based on the result, the irradiation test of two silicon ingots was carried out, and the resistivity of each irradiated one was measured to investigate the possibility to produce neutron transmutation doping silicon in research reactors such as the WWR-K and the JMTR.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ АЛМАЗА

М.С. Русецкий¹, Н.М. Казючиц¹, Л.П. Рогинец²

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²ГНУ "ОИЭЯИ – Сосны", Минск, Беларусь

Rusetsky@bsu.by, Kazuchits@bsu.by

Исследовано влияние электронного облучения на электрические свойства токопроводящих слоев алмаза, изготовленных двумя различными методами. Установлено, что легированные бором слои р-типа являются чувствительными к электронному облучению. В противоположность этому, чувствительность слоев с проводимостью за счет дефектов имплантации лежит за пределами точности измерений.

Введение

Интерес к использованию алмаза в качестве материала для создания различных приборных структур обусловлен уникальными свойствами этого материала. Важнейшими из таких свойств являются высокая теплопроводность и высокая радиационная стойкость [1], обусловленные большим значением энергии связи атомов. Самым простым и востребованным прибором на основе алмаза является терморезистор. Нами были изготовлены быстродействующие малогабаритные терморезисторы на подложках синтетического алмаза с использованием двух различных приемов формирования проводящего слоя. В первом случае использовалось легирование алмаза бором для создания слоя р-типа проводимости, во втором проводимость создавалась за счет радиационных дефектов ионной имплантации [2]. Целью настоящей работы было исследование влияния электронного облучения на электрические характеристики созданных терморезисторов.

Изготовление терморезисторов

Для создания терморезистивных структур и проведения экспериментов использовались подложки, вырезанные из монокристаллов синтетического алмаза производства РУП "Адамас БГУ". На поверхности пластин с помощью ионной имплантации формировалась матрица терморезисторов. Каждый резистор состоял из двух контактных областей размером 200x200 мкм и расположенной между ними резистивной области того же размера. Контактные области формировались полиэнергетической имплантацией бора суммарной дозой $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом в вакууме при температуре 1450 °С. Резистивные области изготавливались двумя методами. В первом использовалась имплантация бора с энергией 100 кэВ и дозой 10^{14} см^{-2} с последующим термобарическим отжигом при температуре 1900 °С в течение 8 часов. Во втором проводилась имплантация фосфора с энергией 180 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} с последующим отжигом в вакууме при 700 °С. Фиксированная геометрия структур позволяла определять удельную слоевую проводимость двухзондовым методом. Структуры облучались электронами с энергией 6 МэВ и дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. До и после облучения проводились измерения спектров поглощения при комнатной

температуре и температурных зависимостей проводимости.

Результаты и их обсуждение

Для пластины, прошедшей термобарический отжиг, спектры поглощения до и после облучения электронами показаны на рисунке 1. В спектре исходного образца выделяются широкие линии поглощения связанные с С-формой азота (270 нм) и никеля (310 нм). После облучения кристалла в спектрах проявляются система линий 375, 383, 394 нм связанная с ND1 центром [3], который ассоциируется с одиночной отрицательно заряженной вакансией. Кроме того, в области 650 нм наблюдается широкая полоса, связанная с одиночной вакансией в нейтральном зарядовом состоянии (GR1 центр).

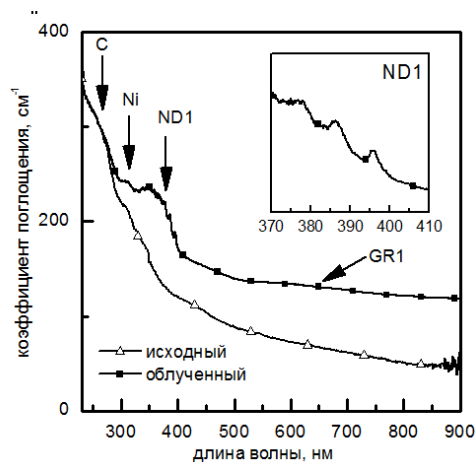


Рис. 1. Спектры поглощения алмазной пластины до и после облучения электронами.

Следует отметить, что присутствие в спектрах поглощения линии 270 нм свидетельствует о том, что термобарический отжиг не привел к полному подавлению С-формы азота. Наличие этих дефектов приводит к частичной компенсации вводимых акцепторов бора.

На рисунке 2 показаны температурные зависимости проводимости для терморезисторов, изготовленных двумя методами. Из приведенного рисунка видно, что влияние облучения на терморезисторы, изготовленные разными методами, существенно отличается. При данной дозе облучения проводимость терморезисторов созданных легированием бора уменьшается почти в два

раза. В то же время, для резисторов, изготовленных с использованием проводимости по дефектам ионной имплантации, отличие проводимости исходного и облученного образцов составляет порядка 2% и находится в пределах погрешности измерения.

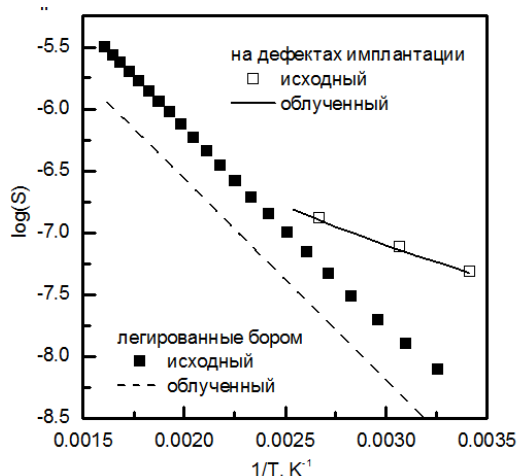


Рис. 2 Температурные зависимости проводимости терморезисторов до и после облучения электронами.

Столь существенное различие в чувствительности к электронному облучению связано с существенно различным механизмом формирования проводимости в образцах. В случае легирования бором формируется р-тип проводимости и введение радиационных дефектов при облучении приводит к компенсации акцепторов. Величина относительного изменения проводимости будет определяться отношением концентрации акцепторов к концентрации вводимых радиационных дефектов. По оценкам, выполненным с помощью программы "TRIM", для выбранной дозы имплантации концентрация бора в максимуме распределения составляет $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Оценка концентрации введенных облучением вакансий, сделанная по интенсивности поглощения на длине волны 693 нм [4], дает величину порядка $(2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что хорошо коррелирует с результатами, полученными в [5].

Следует отметить, что концентрация акцепторов в легированном слое ниже, чем концентрация бора. Это связано с тем, что при отжиге не все атомы бора переходят в положение замещения (акцепторы) и, кроме того, часть акцепторов ком-

пенсирована присутствующими в кристалле дефектами. Учитывая, что облучение привело к двукратному уменьшению проводимости, можно оценить минимальную концентрацию акцепторов в необлученном кристалле, которая составит $(4-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ что соответствует единицам процентов от концентрации имплантированного бора. Это свидетельствует о том, что проведенный термобарический отжиг позволил активировать примерно на порядок больше примеси бора, чем высокотемпературный отжиг в вакууме [6].

В случае формирования проводящего слоя радиационными дефектами ионной имплантации имеет место прыжковый характер проводимости. Концентрация вакансий, вводимых при ионной имплантации, составляла порядка $3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что на 5 порядков превышает концентрацию вакансий, вводимых при облучении электронами. Это, по-видимому, и определяет высокую радиационную стойкость таких терморезисторов.

Заключение

Полученные результаты позволяют оценить влияние облучения электронами на дефектный состав алмаза и электрические характеристики легированных слоев. Показано, что выбор технологии изготовления терморезисторов позволяет создавать как радиационно - стойкие, так и радиационно - чувствительные датчики. Проведение электронного облучения позволило оценить степень активации бора при термобарическом отжиге, которая оказалась примерно на порядок выше, чем при отжиге в вакууме без давления.

Список литературы

1. Козлов С.Ф. Алмазные детекторы ядерных излучений. Алмаз в электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
2. Русецкий М.С., Казючиц Н.М., Казючиц В.Н., Наумчик Е.В. // Материалы 4-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение-2011», Минск, 16-18 ноября 2011г. М., БНТУ, 2011. С.393-394
3. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook (Berlin, Springer, 2001).
4. Davies G. // Physica B. 1999. V. 273-274. P. 15
5. Гусаков Г.А. // 10-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24-27 сентября 2013 г., Минск, Беларусь.
6. Werner M., Obermeier E., et al // Diamond and Related Mater. 1992. V.1. P.508.

INFLUENCE OF ELECTRON IRRADIATION ON CHARACTERISTICS OF CONDUCTING LAYERS IN DIAMOND

M. Rusetsky¹, N. Kazuchits¹, L. Roginets²

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus,

²State Scientific Institution "The Joint Institute for Power and Nuclear Research - Sosny", Minsk, Belarus

Influence of 6 MeV electron irradiation on electrical properties of conductive layers formed with two different techniques was investigated. It was found that boron-doped p-type layers show sufficient sensitivity to irradiation. In contrast, the sensitivity of the samples with conductivity due to high-dose implantation defects is beyond the measurement accuracy.

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ ВОЗМУЩЕНИЙ СТЕНКИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ НА КАНАЛИРОВАНИЕ В НЕЙ МЕДЛЕННЫХ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ

А.В. Степанов

Кафедра высшей математики и физики

Чебоксарского политехнического института (филиала) МГМУ (МАМИ),
ул. П. Лумумбы, 8, Чебоксары, Россия, for.antonstep@gmail.com

С помощью классического молекулярно-динамического моделирования исследовано каналирование ионов низких энергий под углами, близкими к критическим, в углеродных нанотрубках. Было обнаружено снижение потерь энергии ионного рассеяния в возмущенных УНТ. Обсуждается механизм каналирования частиц и взаимодействие с возмущениями стенок УНТ: при движении частицы синфазно с волной частица может получать от волны некоторую долю энергии, при этом потери энергии частицей на неупругих столкновениях со стенкой уменьшаются.

Введение

Каналирование атомных частиц низких энергий в углеродных нанотрубках (УНТ) изучалось в работах [1-4]. Исследователями [5] было отмечено, что при каналировании частиц под углами, близкими к критическим, в нанотрубке могут возникать солитоноподобные волны упругих возмущений. Солитоноподобные возмущения распространяются вдоль оси УНТ со скоростями, близкими к скорости распространения фононов (10-16 км/с) [6]. В работе [7] было выяснено, что упругие возмущения и ионы Ag^+ , каналируемые с низкими энергиями (около 100 эВ) могут взаимодействовать между собой. Интерес вызывает режим, в котором каналируемая частица движется синфазно с вызванным ей возмущением стенки УНТ: в этом случае частица теряет меньше энергии на столкновениях со стенкой, чем в случае отсутствия взаимодействия с вызванной ей волной.

Основная часть

Для выяснения особенностей каналирования атомных частиц в указанном режиме проводились расчеты методом классической молекулярной динамики [8] с использованием потенциала AIR-EVO [9] для моделирования взаимодействия атомов углеродной нанотрубки. Для взаимодействия атомов углеродной нанотрубки и каналируемой частицы применялся потенциал ZBL [10]. В расчете рассматривались УНТ примерно одинакового диаметра (10,10), (17,0) и (11,9) и равной длины 14.5 нм. Длина выбиралась из условия, что частица должна испытать минимум три столкновения со стенкой и при этом не может быть меньше длины наибольшего из векторов трансляции исследуемых УНТ. Перед расчетом производилась оптимизация геометрии УНТ и минимизация ее энергии методом сопряженных градиентов [11]. Температура трубки поддерживалась на уровне 300 К в течение 5 пс с помощью термостата Берендсена [12], а затем в течение 5 пс с помощью термостата Нозе-Хувера [13]. После релаксации флуктуации температуры не превышали 5 К. Ионы Ag^+ запускались с оси УНТ под углами 10-30°. Для учета геометрии УНТ азимутальный угол варьировался в диапазоне 0-36°, изменялось положение вдоль оси Z так, чтобы покрыть площадь гексагональной ячейки стенки УНТ.

Анализировались траектории каналированных частиц, при этом по геометрическим и энергетическим характеристикам устанавливался факт столкновения иона Ag^+ со стенкой. Рассчитывалась полная энергия каналируемого иона после каждого столкновения. На Рис. 1. показана зависимость потерь энергии от угла влета иона в УНТ с усреднением по положению вдоль оси Z и азимутальному углу. Сравнение кривых после первого, второго и третьего столкновения в возмущенной и невозмущенной трубках позволяют судить о влиянии возмущений УНТ на потери энергии частицы. Воздействие возмущений УНТ проявляют зависимость от температуры УНТ, расчеты, проведенные для 0.1 К почти не дают различий между соударениями и, следовательно, не показывают влияния возмущения стенки УНТ на потери энергии каналируемой частицей. На Рис. 1 отложена кривая потерь энергии иона Ag^+ после третьего столкновения с учетом торможения на электронном газе. Видно, что значения потерь энергии близки к аналогичной кривой без учета торможения на электронах УНТ.

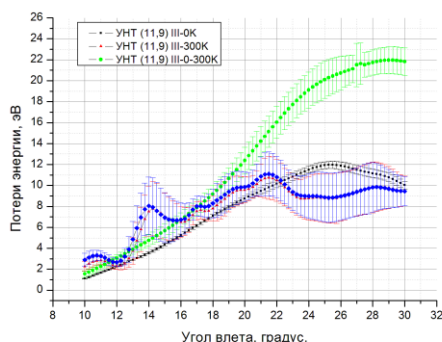


Рис. 1. Потери энергии ионом Ag^+ в нанотрубки (11,9) после третьего столкновения со стенкой для УНТ при 0.1 К (квадраты), 300 К (треугольники) и в невозмущенной УНТ при 300 К (круги). Ромбами обозначены потери после третьего столкновения с учетом торможения на электронном газе.

Заключение

В работе [7] был предложен механизм объяснения взаимодействия частицы и возмущения стенки УНТ, основанный на понятии глассирования

ния каналируемой частицы на волне упругого возмущения. Так при движении частицы синфазно с волной частица может получать от волны некоторую долю энергии, при этом потери энергии частицей на неупругих столкновениях со стенкой уменьшаются.

Список литературы

1. *Krasheninnikov, A.V. and K. Nordlund.* Channeling of heavy ions through multi-walled carbon nanotubes. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. V. 228. № 1–4. P. 21-25.
2. *Krasheninnikov, A.V. and K. Nordlund.* Multiwalled carbon nanotubes as apertures and conduits for energetic ions. // Physical Review B. 2005. V. 71. № 24. P. 245408.
3. *Li Yong, Z.L.-P., ZHANG Wei**, XU Zi-Jian**, REN Cui-Lan, HUAI Ping, ZHU Zhi-Yuan,* Charge and Mass Effects on Low Energy Ion Channeling in Carbon Nanotubes. // Chin. Phys. Lett. 2011. V. 28. № 6. P. 66101-066101.
4. *Zhu, Z., et al.* The experimental progress in studying of channeling of charged particles along nanostructure. 2005.
5. *Mišković, Z.L.* Ion channeling through carbon nanotubes. // Radiation Effects and Defects in Solids 2007. V. 162. № 3-4. P. 185-205.
6. *Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus.* Physical properties of carbon nanotubes. 1998, London: Imperial College Press.
7. *Степанов А.В.* Влияние упругих возмущений стенки углеродной нанотрубки на каналирование в ней медленных атомных частиц. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015 (в печати).
8. *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Journal of Computational Physics, 1995. V. 117. № 1. P. 1-19.
9. *Stuart, S.J., A.B. Tutein, and J.A. Harrison.* A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. // The Journal of Chemical Physics. 2000. V. 112. № 14. P. 6472-6486.
10. *Ziegler, J. and J. Biersack,* The Stopping and Range of Ions in Matter, in Treatise on Heavy-Ion Science, D.A. Bromley, Editor. 1985, Springer US. P. 93-129.
11. *Hestenes, M.R. and E. Stiefel.* Methods of conjugate gradients for solving linear systems. // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1952. V. 49. № 6. P. 409-438.
12. *Berendsen, H.J.C., et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath. // The Journal of Chemical Physics. 1984. V. 81. № 8. P. 3684-3690.
13. *Hoover W.G.* Generalization of Nosé's isothermal molecular dynamics: Non-Hamiltonian dynamics for the canonical ensemble. // Physical Review A. 1989. V. 40. № 5. P. 2814-2815.

INFLUENCE OF CARBON NANOTUBE'S ELASTIC PERTURBATION ON SLOW ATOMIC PARTICLES CHANNELING

A.V. Stepanov

Department of Mathematics and Physics, Cheboksary Polytechnic Institute (branch) MGMI (MAMI), Str. Lumumba, 8, Cheboksary, Russia, for.antonstep@gmail.com

Low energy ion channeling with angles close to critical in carbon nanotube with help of classical molecular dynamic simulation was investigated. Lower energy losses ion scattering with perturbed CNT wall was detected. We discuss mechanism of channeling particle and CNT wall perturbation interaction. This mechanism is close to hydroplaning effect. When channeling particle slide down the CNT wall perturbation wave. If particle moves in phase with perturbation wave particles energy losses decrease compared to not perturbed CNT.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ СЕРЕБРА

А.Л. Степанов¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, В.В. Валеев¹⁾, В.В. Базаров¹⁾, В.В. Воробьев²⁾, Ю.Н. Осин²⁾
¹⁾Казанский физико-технический институт им Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029, Россия
²⁾Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия Казанского (Приволжского) федерального университета, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия
 aanstep@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, slavik.kcu@mail.ru, osin@gmail.com

Представлены результаты структурного исследования методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) нанопористого кремния (PSi), сформированного на поверхности монокристаллического (с-Si) и аморфизованного (а-Si) кремния низкоэнергетической имплантацией ионами серебра. Имплантация проводилась с энергией 30 кэВ при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² при комнатной температуре облучаемой подложки Si. Аморфизация с-Si была осуществлена имплантацией ионами He⁺ с энергией 40 кэВ при той же дозе. Показано, что в результате ионной имплантации на с-Si и а-Si формируется тонкий аморфный слой PSi, в структуре которого присутствуют наночастицы серебра.

Введение

К настоящему моменту достаточно хорошо известны способы формирования нанопористого кремния (PSi) при его высокодозовой имплантации ионами инертных газов [1]. Растворимость инертных газов в твердых телах мала, поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном полупроводнике возможно образование наноразмерных пор вследствие заполнения локального объема материала молекулами или пузырьками из имплантируемых ионов (атомов) газа. Образование пор в Si наблюдалось при имплантации ионами H⁺, He⁺, Ne⁺, Ar⁺ и Kr⁺. При этом в практике порообразования в Si преследуется одна из двух задач. Во-первых, формирование в объеме с-Si тонкого пористого слоя типа «кремний на изоляторе» для реализации эффекта ионно-индуцированного газового скальвания на заданной глубине облучаемого материала. Во-вторых, это создание в локальных областях Si геттеров в виде набора пор, которые аккумулируют различные вредные примеси.

Помимо формирования и исследования PSi, на практике также ведется активный поиск путей создания различными способами, правда пока только химическими, композиционных материалов на основе PSi с наночастицами благородных металлов. Эта задача находится в рамках нового развивающегося направления в области наноплазмоники и нанофотоники, заключающегося в повышении эффективности проявления оптических свойств PSi за счет присутствия металлических наночастиц. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах под действием электромагнитной волны света вызывает резонансное усиление локального поля (поверхностный плазмонный резонанс), что и ведет к стимулированию оптических и нелинейно-оптических эффектов [2]. Как пример, можно привести результаты работ, в которых наблюдалось гигантское усиление Рамановского рассеяния (surface-enhanced Raman scattering - SERS) адсорбированных органических соединений на структурах Ag-PSi [3].

Относительно недавно нами был предложен

новый подход к получению тонких слоев PSi одновременно с синтезом в них наночастиц серебра при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag⁺ кристаллических слоев с-Si [4, 5]. В настоящей работе приводятся результаты дальнейших исследований порообразования в облучаемом Si с применением методики исследования дифракции отраженных электронов (ДОЭ). При этом рассматривается вопрос образования пор в аморфном кремнии (а-Si), полученном ионной имплантацией с-Si ионами He⁺.

Эксперимент

Для получения структурированного композиционного PSi-материала была использована либо подложка с-Si *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100), либо аморфные слои а-Si, полученные имплантацией с-Si ионами He⁺ с энергией 40 кэВ при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. С целью порообразования имплантация слоев с-Si и а-Si проводилась ионами Ag⁺ с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на том же ускорителе при комнатной температуре облучаемого Si.

Анализ поверхности был выполнен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss), оснащенным детектором ДОЭ HKL NordLys (Oxford Instruments). При проведении ДОЭ-измерений были использованы следующие режимы: ускоряющее напряжение пучка зондирующих электронов 20 кэВ, зондовый ток 600 пА, рабочее расстояние между линзой и поверхностью образца 9.6 мм.

Результаты и их обсуждение

Ионная имплантация обеспечивает проникновение ионов серебра в объем облучаемого Si. При использовании алгоритма SRIM-2013 было оценено, что в начальный период облучения с-Si происходит накопление атомов серебра в его объеме с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глу-

бине $R_p \sim 26.3$ нм при разбросе пробега ионов от величины R_p , на $\Delta R_p \sim 8$ нм. При этом толщина облученного слоя ($R_p + 2\Delta R_p$) составляет примерно 42.3 нм.

В отличие от исходной полированной подложки *c*-Si, морфология поверхности Ag:PSi, сформированной имплантацией ионами Ag^+ , характеризуется ярко-выраженной пористой структурой (рис. 1). Средний размер отверстий пор в образце Ag:PSi составляет примерно 150-180 нм при толщине стенок 30-60 нм, а их глубина, как было показано ранее измерениями на атомно-силовом микроскопе [4], оказывается порядка 100 нм. В работах [3, 4] было показано, что яркие светлые пятна, наблюдаемые на сером фоне стенок матрицы PSi со средним размером $\sim 5-15$ нм, являются ионно-синтезированными Ag-наночастицами. Механизм образования наночастиц серебра в Si при ионной имплантации такой же, как и в случае зарождения металлических наночастиц при облучении ионами металла различных диэлектриков и оксидных полупроводников [2].

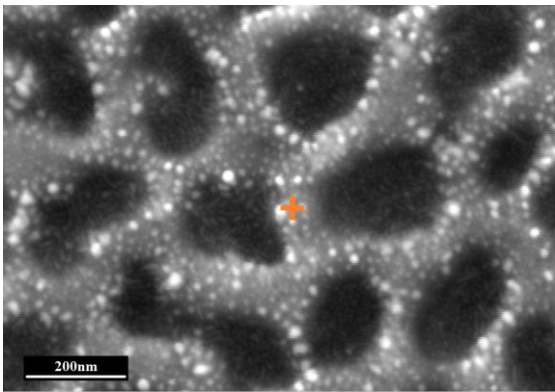
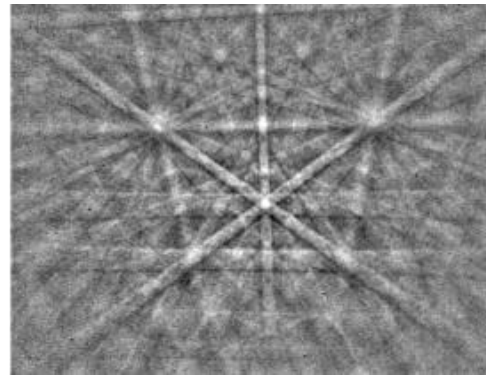


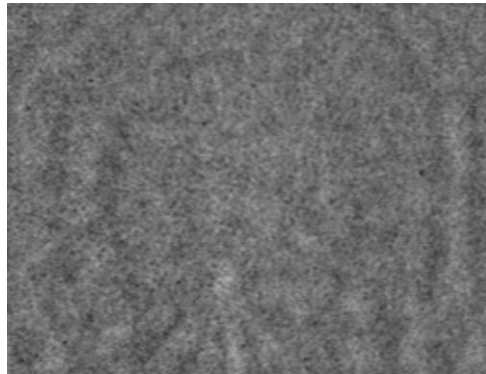
Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности Ag:PSi.

На СЭМ-изображение (рис. 1) указана меткой (крест) локальная область, на которой проводились структурные ДОЭ-измерения. Наблюдаемые ДОЭ-картины для *c*-Si и Ag:PSi приведены на рис. 2. В отличие от дифракции Кикучи в виде параллельных плоскостям кристаллической решетки полос, для *c*-Si (рис. 2), в случае Ag:PSi ДОЭ-картина состоит из слабых линий Кикучи (просматривающихся в нижней части изображения), перекрываемых широкими диффузными кольцами (наблюдаемые справа и слева), отражающими формирование аморфного слоя PSi. Наночастицы серебра, присутствующие в образце Ag:PSi, достаточно малы и ДОЭ не регистрируются. Глубина проникновения зондирующего пучка электронов в анализируемый образец при ДОЭ-измерениях составляет порядка 300 нм и полностью перекрывает имплантированный слой, что подтверждает возникновение ДОЭ-картины в виде суперпозиции вкладов от *c*-Si подложки и облученного аморфного слоя Ag:PSi.

Рассмотрим образование Ag:PSi на аморфизированном слое *a*-Si, сформированном низкоэнергетической имплантацией *c*-Si ионами He^+ (рис. 3 и 4). Методика амортизации Si облучением ионами газов хорошо известна [6].

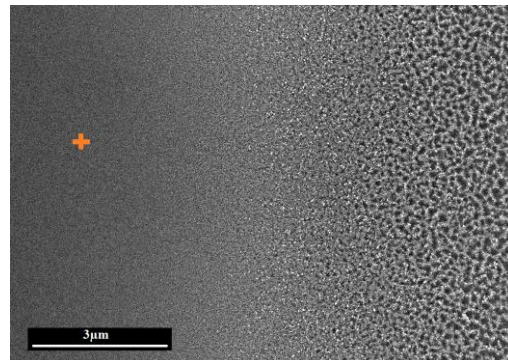


а

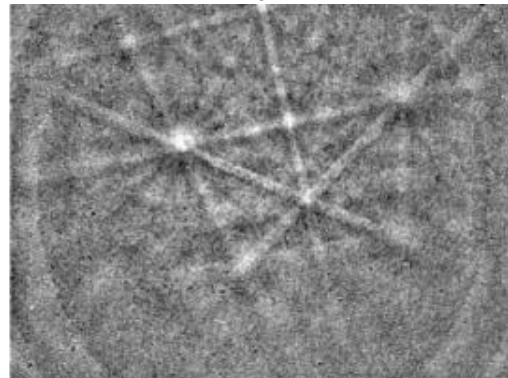


б

Рис. 2. ДОЭ-изображения для (а) *c*-Si и (б) Ag:PSi



а



б

Рис. 3. (а) СЭМ-изображение поверхности Si, полученного имплантацией ионов He^+ (левая часть) и последовательно ионами He^+ и Ag^+ (правая часть); (б) ДОЭ-картина, поверхности *a*-Si, показанной на левой части рис. 3а.

На рис. 3а, в ее левой части СЭМ-изображения можно наблюдать поверхность Si, имплантированную ионами He^+ . Как видно из рисунка, облучение не создает на поверхности морфологических неоднородностей и она выглядит схожей с гладкой поверхностью необлученного c-Si. ДОЭ-картина поверхностного слоя, соответствующего имплантации c-Si ионами He^+ , приведено на рис. 3б. Данная ДОЭ-картина состоит из суперпозиции линий Кикучи от кристаллической структуры c-Si (100) и диффузных колец, доказывающих образование аморфного слоя a-Si. Глубина пробега ионов He^+ в Si, оцениваемая по программе SRIM-2013, составляет порядка 450 нм, что превышает глубину проникновения зондирующих электронов при ДОЭ. Однако аморфизированный слой a-Si может оказываться при этом заметно тоньше предсказываемой глубины пробега легких ионов He^+ [6].

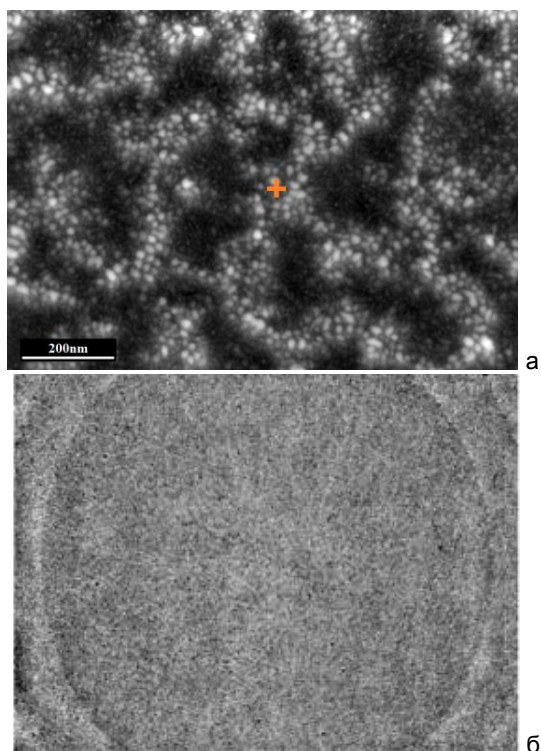


Рис. 4. (а) СЭМ-изображение поверхности Ag:PSi в увеличенном масштабе правой части рис. 3а; (б) ДОЭ-картина, соответствующая поверхности Ag:PSi, показанной на правой части рис. 3а.

СЭМ-изображения в различных масштабах поверхности образца Ag:PSi, сформированного имплантацией a-Si ионами Ag^+ приведены на рис. 3а (правая часть) и ее увеличенная часть на рис. 4а. Сравнение результатов проведенных экспериментов показывает, что облучение a-Si низкоэнергетическими ионами Ag^+ , как и в случае c-Si (рис. 1), ведет к порообразованию и синтезу наночастиц серебра (белые пятна на рис. 4а) в структуре PSi. Соответствующее образцу Ag:PSi (рис. 4б) ДОЭ-картина показывает появление диффузных колец, доказывающих дополнительную аморфизацию Si. По отсутствию линий Кикучи на приведенном ДОЭ-изображении можно заключить, что либо степень аморфизации в данном образце Ag:PSi выше, по сравнению с a-Si, предварительно-полученном облучением ионами He^+ , либо толщина аморфного слоя в Ag:PSi больше чем a-Si.

Заключение

Таким образом, в данной работе продемонстрированы экспериментальные результаты, демонстрирующие возможность формирования слоев Ag:PSi на поверхности как монокристаллического c-Si, так и предварительно аморфизированного a-Si при низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ . Также впервые осуществлен кристаллографический анализ тонких слоев Ag:PSi методом ДОЭ. Показано, что формируемый во время имплантации ионами серебра PSi-слой характеризуется аморфной структурой.

Работа выполнена при финансировании РФФИ проектом № 13-02-12012_офи и УМНИК.

Список литературы

1. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. // ФТП. 2000. Т. 34. С. 129-147.
2. Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. 353 с.
3. Amran T.S., Hashim M.R., Al-Obaidi N.K. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. P. 35-41.
4. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N. et al. // Optoelectr. Adv. Mat. Rapid Comm. 2013. V. 7. P. 692-696.
5. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н. Патент РФ № 2547515, 2014.
6. Мейер Д., Эрикссон Л., Девис Д. Ионное лигирование полупроводников. М.: Мир, 1973. 296 с.

FORMATION OF POROUS SILICON WITH METAL NANOPARTICLES BY SILVER-ION IMPLANTATION

Andrey Stepanov¹, Vladimir Nuzhdin¹, Valery Valeev¹, Valery Bazarov¹, Viacheslav Vorobev², Yury Osin²

¹Kazan Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Sibirsky Trakt 10/7, Kazan, 420029 Russia

²Kazan Federal University Kremlevskaya 18, Kazan, 420008, Russia

aanstep@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, slavik.kcu@mail.ru, osin@gmail.com

The results of structural studies by electron backscattered diffraction of nanoporous silicon (PSi) formed on the surface of the single crystal (c-Si) and amorphized (a-Si) silicon by low-energy implantation of silver ions are presented. Implantation was carried out with an energy of 30 keV at a dose $1.5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² and the current density of $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at room temperature of the irradiated substrate Si. Amorphization a-Si was realised in advance by implantation of He^+ ions with an energy of 40 keV at the same dose. It is shown that as a result of ion implantation on the surfaces of c-Si and a-Si thin amorphous layer PSi was formed, whose structure contains silver nanoparticles.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ОСТАТОЧНЫЙ ФОТОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРЕМНИИ

Г.Д. Чирадзе

Государственный университет им. Ак. Церетели, департамент физики,
ул. Царицы Тамар, 59, Кутаиси, 4600, Грузия, gogichiradze@yahoo.com

Приведены результаты сравнительных исследований остаточного фотомеханического эффекта (ФМЭ) на образцах n-кремния как на исходном, так и подвергнутом облучению быстрыми нейтронами флюенсом 10^{17} н/см². Показано, что возрастание величины остаточного ФМЭ и времени его существования в облученном образце определяется с ростом дефектности кристаллической структуры поверхности образца и тем самым более эффективным неравномерным изгибом энергетических зон в поверхностном слое.

Введение

Фотомеханический эффект (ФМЭ) - это изменение микротвердости (МТ) материала в процессе освещения его поверхности [1]. Если в процессе освещения возрастает концентрация фотовозбужденных неравновесных носителей заряда (в полупроводниках валентная зона состоит из связывающих орбиталей, а зона проводимости из антисвязывающих орбиталей, следовательно, электроны в антисвязывающей зоне и дырки - разорванные связи в связывающей зоне являются антисвязывающими квазичастицами - АКЧ [2]), то наблюдаемое размягчение поверхности материала не исчезает сразу с прекращением освещения поверхности исследуемого полупроводника, а сохраняется в течение определенного времени - остаточный ФМЭ [2]. Для объяснения этого эффекта был предложен механизм, суть которого следующая [2]. После прекращения освещения в объеме полупроводника происходит быстрая рекомбинация неравновесных носителей тока, но часть этих носителей в поверхностном слое остаётся в разделенных пространственно соответствующих минимумах, образованных из-за неоднородного искривления энергетических зон в этом слое полупроводника (рис. 1).

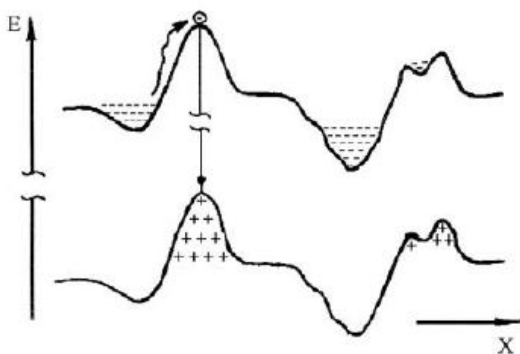


Рис. 1. Рекомбинационные переходы в приповерхностной области полупроводника между искривленными зонами: E – энергия, X – координата вдоль поверхности.

Рекомбинация этих носителей может произойти после преодоления соответствующего барьера, т.е. активационным путем. Именно поэтому после прекращения освещения поверхностный слой кристалла сохраняет размягчение в течение определенного времени.

Из приведенных выше соображений относительно физической природы остаточного ФМЭ

следует, что с повышением температуры образца экспоненциально должна уменьшаться как величина остаточного ФМЭ, так и время его существования, из-за увеличения скорости выброса электронов и дырок из соответствующих минимумов, и тем самым увеличения темпа их рекомбинации, что подтверждается результатами работы [3]. Оказалось, что как существование этого эффекта, так и его величина, а также многие параметры, характеризующие этот эффект, во многом зависят от способа приготовления исследуемой поверхности [4].

В настоящей работе приводятся результаты исследований остаточного ФМЭ на образцах кремния, исходных и подвергнутых облучению быстрыми нейтронами.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на (100) грани бездислокационного монокристаллического кремния n – типа проводимости с удельным сопротивлением 100 Ом·см. Поверхности исследуемых образцов шлифовались и полировались механически, затем проходили химическую очистку и после этого травились при температуре 40°C в течение 30 с. Методика измерения МТ в темноте и при освещении описана в работе [2].

Нагрузка на индентор выбиралась равной 25 г, во всех измерениях большая диагональ используемой пирамиды Кнупа всегда совпадала с направлением <100> в исследуемой (100) плоскости с целью учета анизотропии [5].

Эксперименты проводились следующим образом. Вначале производилось освещение поверхности исследуемого образца в течение 10 с. (которое полностью обеспечивало выход на насыщение значения остаточного светового МТ), затем после выключения освещения через определенные промежутки времени производилось нанесение отпечатков.

Основная часть

На рис. 2 приведены зависимости величин остаточного ФМЭ от времени, отсчитанного с момента прекращения освещения. Видно, что уменьшение величины остаточного ФМЭ во времени для исходного и облученного образца имеет экспоненциальный характер. Для удобства графического представления изменение остаточного ФМЭ приведено в относительных единицах $\Delta H/H$, где: $\Delta H = H - H_0$, H_0 - значение темновой микротвер-

дости, а H_i - значение остаточной световой микротвердости, соответствующее определенному i -му моменту времени после прекращения освещения.

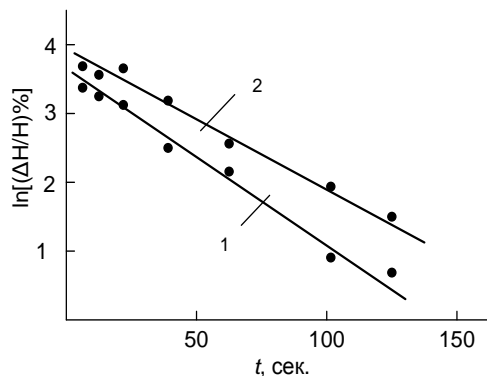


Рис. 2. Временные зависимости остаточного ФМЭ. 1- исходный, необлученный образец, 2- облученный образец.

Как известно, обрыв кристаллической решетки на поверхности полупроводника, а также наличие разного рода дефектов и множества неоднородностей по сравнению с объемом приводит к неравномерному искривлению (вдоль поверхности) энергетических зон в приповерхностной области кристалла (рис. 1) [6]. При освещении его светом $h\nu > \Delta E_g$ (где: $h\nu$ - энергия квантов света, а ΔE_g - ширина запрещенной зоны) электроны перебрасываются из валентной зоны в зону проводимости, и они скапливаются в ямах гофрированного дна зоны проводимости. Аналогично дырки заполняют горбы валентной зоны, т.е. в энергетических минимумах неоднородно искривленных энергетических зон скапливаются неравновесные фотовозбужденные АКЧ (рис. 1).

С момента прекращения освещения в однородных областях кристалла происходит быстрая рекомбинация носителей, а в энергетических минимумах неравномерно искривленных энергетических зон разделенных энергетически и пространственно, остаются свободные электроны и дырки, после того, как фотопроводимость на постоянном токе спадает до нуля. Для рекомбинации электрону и дырке необходимо преодолеть некий потенциальный барьер, т.е. они могут рекомбинировать активационным путем. Из-за необходимости преодоления этого барьера время жизни носителей в минимумах увеличивается.

Что касается возрастания величины остаточ-

ного ФМЭ в облученных образцах, то оно связано с возрастанием дефектности кристаллической структуры в результате образования разупорядоченных областей, и тем самым более эффективный изгибом энергетических зон в поверхностной области. В последнем случае в неравномерно искривленных энергетических зонах скапливается сравнительно большая концентрация фотовозбужденных АКЧ, что и увеличивает величину остаточного ФМЭ.

Следует отметить, что в облученных быстрыми нейтронами полупроводниках наблюдается уменьшение величины остаточного ФМЭ [7], а увеличение величины остаточного ФМЭ в облученных образцах указывает на поверхностную природу остаточного ФМЭ, т.к. с возрастанием нагрузки, т.е. с ростом глубины вдавливания индентора, величина остаточного ФМЭ уменьшается до неизмеримого сильнее, чем в необлученных исходных образцах.

Заключение

Возрастание величины остаточного ФМЭ и времени его существования в облученном быстрыми нейтронами образце кремния определяется ростом дефектности кристаллической структуры поверхности образца и тем самым более эффективным неравномерным изгибом энергетических зон в поверхностном слое. Последнее обуславливает возрастание концентрации возбужденных светом АКЧ и, как следствие, величины остаточного ФМЭ.

Список литературы

1. Kuczynski G.K., Hochman R.H. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P.946-948.
2. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. // ФТП. 2001. Т. 35. В.1. С. 70-76.
3. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 4. С. 683-684.
4. Чирадзе Г.Д., // Физика и химия обработки поверхности. 2005. № 5. С.91-92.
5. Уорен П.Д., Хирш // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. V.51. №4 . P.812-815.
6. Вопросы радиационной технологии полупроводников. Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск. Наука.1980. 189 с.
7. Чирадзе Г.Д., Герасимов А.Б., Буачидзе Д.Г. // Взаимод. излучений с твердым телом. Материалы XI международной конференции. Мн. 2011. С.38.

INFLUENCE OF NEUTRON IRRADIATION ON THE RESIDUAL PHOTOMECHANICAL EFFECT IN SILICON

Giorgi Chiradze

Akaki Tsereteli State University, Tamar Mepe Str. 59, Kutaisi, 4600, Georgia, gogichiradze@yahoo.com

A softening of the surface layer of material does not disappear soon after cessation of lighting of surface, and for a specified time there is preserved – the residual photomechanical effect. It follows from the mechanism of this effect that its value should depend on structural perfection of the viewed surface. The present paper dwells on a comparative study of the residual photomechanical effect carried both by using the specimens of n-silicon of both initial and exposed to irradiation with fast neutrons with fluence of 10^{17} n/cm². There is shown that growth of the value of the residual photomechanical effect and the time period of its existence in an irradiated specimens are determined by an increase in defectiveness of the crystalline structure of the specimen surface, and thereby by more effective non-uniform bend of the energy bands in the surface layer.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ НА ПРОЦЕСС КРАТЕРООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИШЕНЕЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В.А. Шулов, А.Н. Громов, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия, shulovva@mail.ru*

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии режимов облучения сильноточными импульсными электронными пучками на процесс кратерообразования на поверхности мишеней из жаропрочных титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9. Рассмотрены наиболее вероятные механизмы протекания явления кратерообразования.

Введение

Целью настоящего исследования являлось изучение причин протекания явления кратерообразования на поверхности образцов из титановых сплавов при их облучении СИЭП в сравнении с результатами, зафиксированными при использовании мощных ионных пучков [1-3], а также при облучении мишеней из жаропрочных сталей СИЭП, как это было реализовано в [4]. В этой связи здесь были использованы терминология и методика, описанные в этих публикациях.

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве мишеней, подвергаемых электроно-лучевой обработке, использовались лопатки КВД и модельные образцы (диски диаметром 15 мм и толщиной 3 мм, изготовленные из прутков $\alpha+\beta$ -титановых сплавов (ВТ6, ВТ8 и ВТ9) с помощью механической и термической обработки по упрочняющим режимам [1]. Облучение мишеней СИЭП проводилась на ускорителе «Геза-ММП» [4] при следующих значениях параметров облучения: энергия электронов - 115-120 кэВ; длительность импульса - 20-40 мкс; плотность энергии в пучке и количество импульсов варьировались от $w=16-18$ Дж/см², $n=1$ имп. до $w=32-36$ Дж/см², $n=5$ имп., соответственно; площадь поперечного сечения пучка - 30-80 см² при неоднородности распределения плотности энергии по сечению пучка менее 10 % [4]. После облучения поверхностные слои образцов и лопаток исследовались методами электронной Оже-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и оптической металлографии. Часть облученных мишеней подвергалась вакуумному отжигу для стабилизации физико-химического состояния в течение 6 ч при температурах 530-560°C. Также проводились усталостные испытания образцов при частоте нагружения 3000 Гц на воздухе при 20 и 450°C. Поверхность изломов изучалась методом электронной фрактографии.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Зафиксированные методом сканирующей электронной микроскопии результаты анализа топографии поверхности образцов из жаропрочных сплавов позволили авторам работ [1-4] клас-

сифицировать формируемые кратеры по форме и рельефу: круглые многокольцевые, круглые с выпуклостью в центре, круглые с вогнутостью в центре, эллиптические, смежные, ограниченные и забоинообразные. Проведенный в [4] анализ состояния поверхности образцов из стали ЭП866ш, облученных в ускорителе «Геза-1» с высокими плотностями энергии в импульсе $w>26-30$ Дж/см², методами СЭМ и оптической металлографии позволил выявить только три типа кратеров из вышеперечисленных: круглые с выпуклостью в центре, круглые с вогнутостью в центре и смежные. Результаты аналогичных исследований, реализованных в настоящей работе, свидетельствуют о возможности формирования на поверхности мишеней из титановых сплавов следующих типов кратеров: круглые с выпуклостью в центре, круглые с вогнутостью в центре, круглые многокольцевые и смежные (рис. 1).

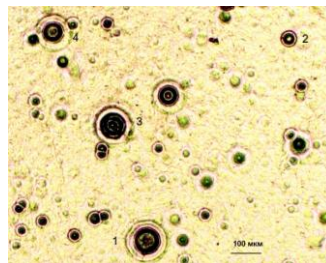


Рис. 1. Внешний вид кратеров с вогнутостью в центре 1, с выпуклостью в центре 2, круглого многокольцевого 3 и смежного 4 кратеров, сформированных при облучении образцов из сплава ВТ9 при $w=26-28$ Дж/см² и длительности импульса 25 мкс.

Данный факт позволяет сделать заключение о более высокой перспективности использования импульсных электронных пучков в качестве инструмента для поверхностной модификации деталей из титановых сплавов, поскольку наиболее опасными кратерами, с точки зрения усталостной прочности и коррозионной стойкости, являются забоинообразные, ограниченные и смежные кратеры [1-4].

Таким образом, один из трех типов наиболее опасных кратеров при облучении СИЭП вообще не образуются на поверхности образцов и лопаток из титановых сплавов. В настоящей работе, как и в публикациях [1-4], для изучения влияния предварительной обработки на кратерообразова-

ние при облучении сильноточным импульсным электронным пучком были изготовлены образцы диаметром 15 мм и толщиной 5 мм из титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9, которые проходили различную предварительную обработку (фрезерование, шлифование, виброабразивная обработка, поверхностное пластическое деформирование микрошариками, полирование, химическое травление и окисление на воздухе при 450⁰С в течение 6 ч). Облучение этих образцов осуществлялось в идентичных условиях при одной загрузке по 5 мишеней в серии при плотности энергии 32-36 Дж/см². После облучения поверхность мишеней анализировалась с помощью оптической металлографии, по результатам которой определялись плотность распределения кратеров по поверхности, а также их максимальный и минимальный диаметры. Некоторые, наиболее важные из полученных данных, представлены в таблице 1 и на рис. 1-5. По аналогии с анализом результатов, зафиксированных после обработки сильноточным электронным пучком мишеней из стали ЭП866ш [1], можно сделать следующие заключения из приведенных в таблице 1 и на рис. 2, 3 данных: предварительная механическая обработка оказывает существенное влияние на процесс кратерообразования (чем жестче условия воздействия на материал, тем большее количество кратеров появляется на поверхности); тонкое ручное полирование позволяет после воздействия пучка одним импульсом зафиксировать равномерно оплавленную поверхность почти без кратеров; на образцах, приготовленных с использованием фрезерования, шлифования и виброабразивной обработки, не наблюдалось упорядоченного расположения кратеров; химическое травление полированных образцов не вызывает при облучении образование очень большого числа кратеров; после облучения с высокими плотностями энергии образцов, изготовленных с помощью тонкого полирования с нанесенными на их поверхность отдельными царапинами, кратеры, если они и формируются, то никак не связаны

Таблица 1. Влияние предварительной обработки на размеры и распределение кратеров по поверхности образцов из сплава ВТ8, облученных СИЭП: E=115-120 кэВ; w=32-36 Дж/см²; n=1 имп; t=30 мкс (D_{min} – минимальный размер кратеров, D_{max} – максимальный размер кратеров, ρ – плотность распределения кратеров).

| | Исходная обработка | D _{min} мкм | D _{max} мкм | ρ см ⁻² |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | Фрезерование | 1.5 | 840 | 18 |
| 2 | Шлифование | 1.4 | 790 | 15 |
| 3 | Вибро-абразивная | 0.5 | 520 | 14 |
| 4 | Обработка микрошариками | 1.5 | 190 | 29 |
| 5 | Полирование | 35 | 620 | 3 |
| 6 | Полирование и отжиг | 42 | 650 | 2 |
| 7 | Полирование и окисление | 36 | 600 | 4 |
| 8 | Полирование и травление | 39 | 540 | 8 |

с наличием царапин, края которых достаточно равномерно оплавлены; после облучения с низкими плотностями энергии w<18-20 Дж/см², вне зависимости от предварительной обработки, кратеры на поверхности практически отсутствуют; микротвердость в окрестности формируемых кратеров с выпуклостью в центре всегда оказывается существенно ниже (сплав ВТ9, H_μ=300+15 ед. HV при ρ=1 Н), чем на свободной от них поверхности (H_μ=360+20 ед. HV при ρ=1 Н) и в окрестности кратеров с вогнутостью в центре (H_μ=345+15 ед. HV при ρ=1 Н)

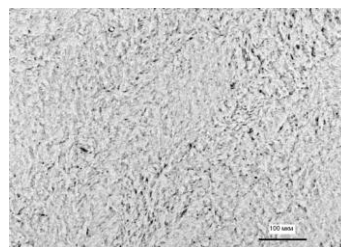


Рис. 2. Топография поверхности образцов из сплава ВТ9, прошедших фрезерование, шлифование, полирование и электронно-лучевую обработку 7 импульсами при w= 18-20 Дж/см² и t= 30 мкс.

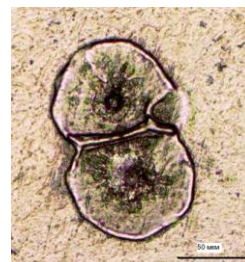


Рис. 3. Топография поверхности образцов из сплава ВТ9, прошедших фрезерование, шлифование, полирование и электронно-лучевую обработку при w= 32-36 Дж/см² и t=30 мкс (на поверхности присутствует конгломерат с высоким содержанием никеля).

Исходя из приведенных результатов, для образцов из α+β-титановых сплавов наиболее вероятными механизмами образования кратеров из приведенных ранее и сформулированных в работах [1-4] представляются: избирательное плавление и последующая эрозия отдельных участков поверхности (механизм 5); избирательное плавление и плазмообразование, обусловленные высокой степенью неоднородности распределения плотности дислокаций по поверхности (механизм 8); нестационарное и различное по глубине плавление отдельных участков поверхности с различной ориентацией (механизм 6), и взрывная эмиссия с острых участков поверхности (механизм 7). Еще одним важным результатом изучения явления кратерообразования явилось формирование при облучении с низкими плотностями энергии микродефектов дырочного типа на поверхности лопаток из сплавов ВТ8 и ВТ9, прошедших виброглянцевание (рис. 4). Скорее всего, этот тип дефектов формируется в самый последний момент действия импульса или уже после его завершения, когда начинает протекать процесс высокоскоростной кристаллизации.

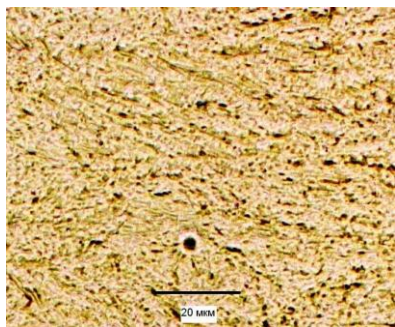


Рис. 4. Топография поверхности лопаток из сплава ВТ9, облученных СИЭП при плотности энергии 18-20 Дж/см² и длительности импульса 30 мкс (на поверхности присутствуют микродефекты дырочного типа).

В работе [5] предложен физический механизм кратерообразования, который объясняет большинство закономерностей, зафиксированных нами при экспериментальном исследовании этого явления при облучении мишеней из титановых сплавов СИЭП, сущность которого состоит в том, что под действием электронного пучка поверхность мишени начинает двигаться с ускорением 10^9-10^{11} м/с², создавая реальные условия для возбуждения на ней гравитационных волн с пространственным масштабом единицы – десятки мкм [5]. Зародышами таких волн могут быть локальные микро-выступы или микро-впадины высотой десятки – сотые доли микрона. После прекращения действия пучка и, как следствие, ускорения, фаза гравитационной волны сменяется фазой развития неустойчивости Рихтмайера – Мешкова. В результате, микронеоднородность поверхности вырастает в кратер. Очевидно, что предложенный в [5] подход качественно объясняет практически все результаты, полученные и представленные здесь для титановых сплавов, а также в работе [1] для сталей ферритного класса. Наличие кратеров приводит к резкому снижению усталостной прочности деталей из титановых сплавов. Очаги разрушения в этом случае находятся непосредственно в окрестности сформированных кратеров (рис. 5).

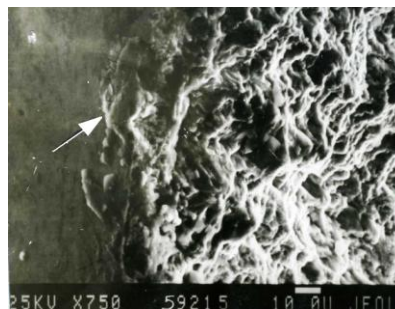


Рис. 5. СЭМ изображение поверхности усталостного излома образцов из сплава ВТ8 после облучения при 18-20 Дж/см² четырьмя импульсами и усталостных испытаний при нагрузке 300 МПа и частоте нагружения 3000 Гц.

Заключение

Экспериментально изучен процесс кратерообразования, протекающий на поверхности лопаток и образцов из $\alpha+\beta$ -титановых сплавов при их облучении высокоэнергетическими импульсными электронными пучками с плотностями энергии в импульсе 20-36 Дж/см². Показано, что для таких мишеней наиболее вероятными механизмами образования кратеров являются: избирательное плавление и плазмообразование; нестационарное и различное по глубине плавление отдельных участков поверхности с различной ориентацией и взрывная эмиссия с острых участков поверхности.

Работа выполнена в соответствии с заданием Минобрнауки.

Список литературы

1. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Львов А.Ф. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 1. С. 9-15.
2. Yatsui K. J. // Laser and Particle Beams. 1989. V. 7. P. 733-749.
3. Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Ночовная Н.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. № 6. С. 77-91.
4. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 2. С. 32-41.
5. Волков Н.Б., Майер А.Е., Яловец А.П. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 3. С. 1-9.

THE EFFECT OF IRRADIATING REGIMES WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS ON CRATER CREATION TAKING PLACE ON THE SURFACE OF TARGETS FROM TITANIUM ALLOYS

V.A. Shulov, A.N. Gromov, D.A. Teryaev, A.D. Teryaev

Moscow Aviation Institute,

4 Volokolamskoye shosse, A-80, GSP-3, Moscow, 125993, Russia, shulovva@mail.ru

The present paper reviews the experimental results dedicated by the effect of the irradiation conditions by intense pulsed electron beams on crater creation taking place on the surface of VT6, DN8, VT9 refractory titanium alloy targets. The most probable mechanisms of crater creation are also analysed.

РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ МИКРОСХЕМ В МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОРПУСАХ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

А.С. Якушевич¹⁾, С.Б. Ластовский¹⁾, Ю.В. Богатырев¹⁾
С.С. Грабчиков¹⁾, Н.А. Василенков²⁾, А.Ю. Максимов²⁾

¹⁾ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072, Беларусь, Минск, ул. П.Бровки, 19,
yakushevich@ifftp.bas-net.by

²⁾ЗАО «ТЕСТПРИБОР», Москва, Россия

С помощью программного пакета GEANT4 проведен расчет поглощенных доз кристаллом Si при облучении протонами космического пространства микросхем в металлокерамических корпусах типа H04.16-1B, дополнительно защищенных экранами на основе композита W-Cu. Рассмотрены варианты экранов в виде дополнения только верхней и нижней пластин к корпусу, а также сплошной оболочки, закрывающей всю поверхность корпуса. Показано, что накопленная кристаллом Si доза при неполной защите больше по сравнению с полной в 1.05 раза для протонов естественных радиационных поясов Земли, в 1.02 раза — галактических космических лучей и 1.1 раза — солнечных космических лучей СКЛ. На зависимостях поглощенной дозы от энергии обнаружены два пика Брэгга, что обусловлено существенным различием массовой толщины крышек и оснований стандартных металлокерамических корпусов микросхем.

Введение

При использовании стандартных материалов конструкционной защиты космических аппаратов (КА) (алюминий и его сплавы) уровни радиационных воздействий в космическом пространстве (КП) могут оказываться все еще достаточно высокими, поэтому для наиболее уязвимых элементов используют локальную защиту. Она представляет собой дополнительный экран для защиты только критичных узлов и элементов аппаратуры КА и не ведет к серьезному увеличению массы или габаритов блоков. В этой связи разрабатываются специальные корпуса, с интегрированными в их конструкцию экранами радиационной защиты (ЭРЗ) [1]. В настоящее время разработкой материалов для ЭРЗ занимаются многие производители [1–5]. За рубежом эти материалы носят условные названия: RAD-COAT (Space Electronics Inc., США), RAD-PAK (Maxwell Technologies Inc., США), WALOPACK (3D-Plus, Франция), X-Ray (Acstel Inc., США) [3–5]. Как правило, в составе спецкорпусов ЭРЗ защищают кристаллы ИМС со всех сторон. Однако порой возникает необходимость в усилении защиты уже готовых ИМС, где возможно использование ЭРЗ только в виде верхней и нижней дополнительных пластин к корпусу. Здесь возникает вопрос об эффективности такой неполной защиты по сравнению с полной — интегрированной ЭРЗ в спецкорпуса.

В данной работе с помощью программного пакета GEANT4 проведен расчет поглощенных доз кристаллом Si при облучении протонами КП ИМС в металлокерамических корпусах типа H04.16-1B для случаев полной и неполной защиты экранами на основе композита W-Cu.

Методика моделирования

Расчет поглощенной дозы протонов КП проводился для кристалла кремния в виде параллелепипеда с размерами (3,1×2×0,46) мм³, совпадающими с размерами кристалла ряда ИМС. Кристалл Si помещался в стандартный металло-

керамический корпус типа H04.16-1B. Поглощенная доза определялась для случая, когда корпус ИМС дополнительно сверху и снизу закрывался пластинами из композита W-Cu толщиной 1.2 мм, а также, когда вся поверхность корпуса помещалась в защитную оболочку из композита W-Cu такой же толщины.

Материалом основания корпуса ИМС является высокотемпературная алюмооксидная керамика Al₂O₃ плотностью 3,6 г/см³, а материалом верхней крышки — металлический сплав 29HK (ковар) толщиной 0,1 мм (рис. 1) и плотностью 8,2 г/см³. Элементный состав материала крышки включает: 29% никеля, 18% кобальта и остальное — 53% железа.

Дополнительная неполная защита корпуса ИМС выбрана в виде двух пластин из композита W-Cu (85% вольфрам, 15% медь) плотностью 16,5 г/см³. Верхняя часть корпуса закрывается пластиной с размерами (7,2×6,8×1,2) мм³, нижняя — (5,2×4,8×1,2) мм³. В случае полной защиты весь корпус окружен слоем композита W-Cu толщиной 1,2 мм.

Источник протонов выбран в виде сферы радиусом 10 мм, окружающей корпус с кристаллом ИМС. Геометрический центр сферы совпадает с началом координат (0, 0, 0). Сферические координаты точки вылета протона с поверхности сферы и радиус-вектор направления его движения задаются генератором случайных чисел с равномерным распределением.

Для моделирования были выбраны интегральные энергетические спектры плотности потока высокоэнергетических протонов (ВЭП) естественных радиационных поясов Земли (ЕРПЗ), галактических космических лучей (ГКЛ) и солнечных космических лучей (СКЛ) в центре сферической защиты толщиной ≤1 г/см² (рис. 2).

Количество частиц во всех спектрах умножалось на 4π, чтобы при моделировании сохранить плотность падающего потока.

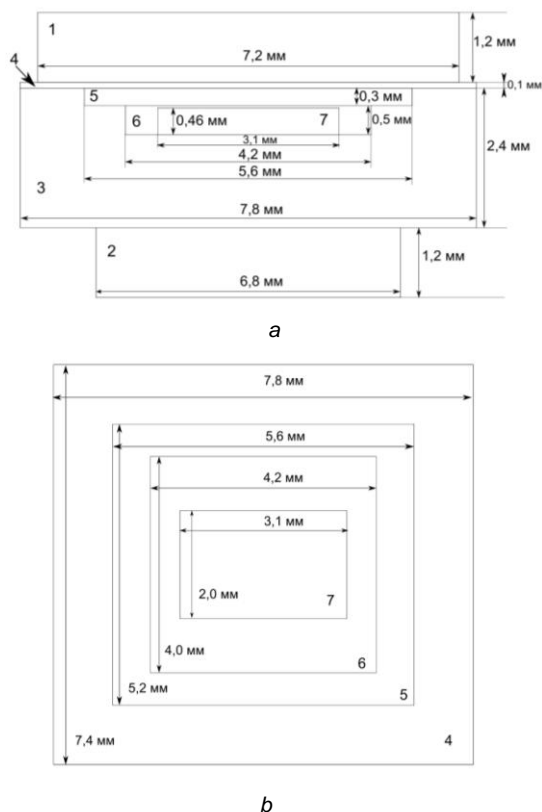


Рис. 1. Вид модельного образца сбоку (а) и сверху (b): 1 — верхняя неполная защита WCu; 2 — нижняя неполная защита WCu; 3 — керамический корпус; 4 — крышка; 5 и 6 — монтажные площадки для установки кристалла Si; 7 — кристалл Si.

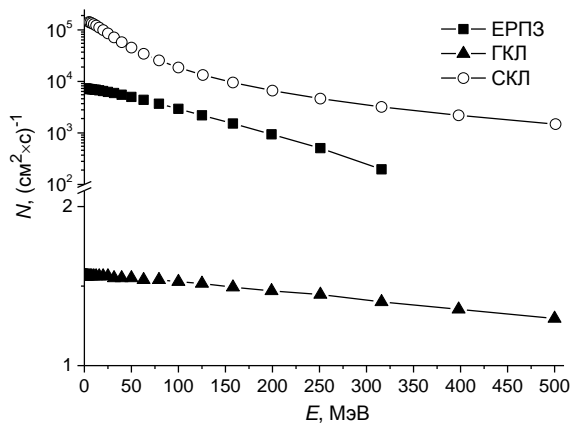


Рис. 2. Интегральные энергетические спектры плотности потока высокоэнергетических протонов.

Для протонов и электронов учитывались следующие физические процессы взаимодействия с веществом: тормозное излучение, многократное рассеяние и ионизация среды. При взаимодействии γ -квантов с веществом учитывались фотоэффект, комптоновское рассеяние и рождение электрон-позитронных пар.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты моделирования поглощенной дозы D в кристалле крем-

ния, облучаемого при дополнительных неполной и полной защитах корпуса протонами ЕРПЗ. В обоих случаях протоны с энергиями менее 20 МэВ полностью поглощаются как защитой, так и корпусом микросхем. С увеличением энергии протонов от 20 до 32 МэВ наблюдается монотонный рост значения D только в случае неполной защиты. Основной вклад в данный эффект вносят протоны, падающие на кристалл Si с боковых незащищенных сторон корпуса.

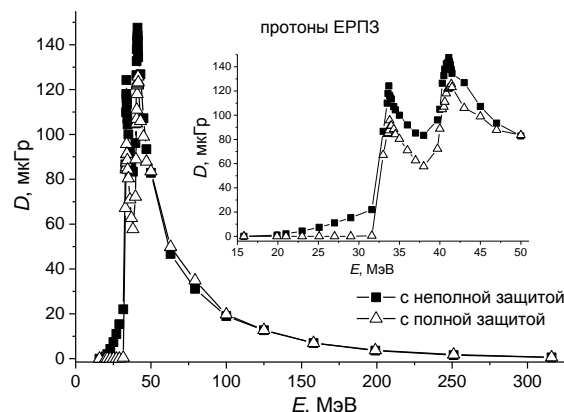


Рис. 3. Поглощенная доза в кристалле кремния ИМС, облучаемого при различных видах защиты корпуса протонами ЕРПЗ.

При энергиях протонов 32-50 МэВ на зависимостях $D(E)$ наблюдаются два четко выраженных пика (рис. 3, вставка). Этот всплеск поглощенной дозы связан с тем, что удельные потери энергии тяжелых заряженных частиц возрастают с уменьшением их энергии и особенно резко перед остановкой в веществе в относительно узкой области, так называемого пика Брэгга [6]. Поэтому протоны, прошедшие защитные экраны, дают высокие радиационные дозы в конце пробега в защищаемом кристалле Si. В нашем случае наблюдается не один, а два пика Брэгга. Вероятнее всего, это связано с существенным различием массовых толщин керамического основания корпуса ($5.8 \cdot 10^{-1}$ г/см²) и крышки ($8.2 \cdot 10^{-2}$ г/см²). Первый пик соответствует поглощенной дозе от протонов, летящих к кристаллу микросхемы со стороны крышки, а второй — со стороны керамического корпуса.

Дальнейшее увеличение энергии протонов от 50 МэВ и выше ведет к монотонному снижению значения поглощенной дозы (рис. 3). При этом следует отметить, что в данной области энергий зависимости $D(E)$ для различных вариантов защиты практически совпадают.

Из полученных результатов видно, что полная защита корпуса позволяет весьма незначительно уменьшить поглощенную дозу кристаллом Si при облучении протонами. Боковая защита корпуса полностью отсекает протоны с энергией меньше 32 МэВ и уменьшает амплитуду пиков Брэгга.

Ниже представлены аналогичные зависимости поглощенной дозы кристаллом ИМС, что и на рисунке 3, для случаев облучения протонами ГКЛ (рис. 4) и СКЛ (рис. 5). Видно, что различия в интегральных энергетических спектрах плотности

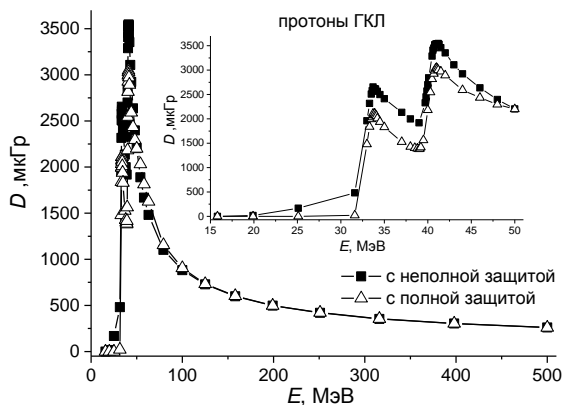


Рис. 4. Поглощенная доза в кристалле кремния ИМС, облучаемого при различных видах защиты корпуса протонами ГКЛ

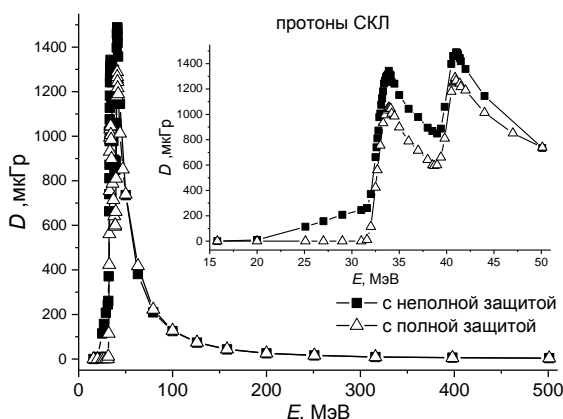


Рис. 5. Поглощенная доза в кристалле кремния ИМС, облучаемого при различных видах защиты корпуса протонами СКЛ

потока частиц не сказывается на характере зависимостей $D(E)$. Они имеют такой же вид, что и представленные на рисунке 3.

Оценим по результатам, представленным на рисунках 3–5, суммарные значения поглощенных доз для каждого испытания. Их значения определяются площадями под зависимостями $D(E)$ и находятся путем интегрирования этих зависимостей. Для сравнения в таблице 1 приведены рассчитанные суммарные поглощенные дозы кристаллом ИМС для ВЭП ЕРПЗ, ГКЛ и СКЛ при разных вариантах защиты. Видно, что поглощенная доза при неполной защите больше полной для

протонов ЕРПЗ в 1.05 раза, протонов ГКЛ — 1.02 раза и протонов СКЛ — 1.1 раза.

Таблица 1. Суммарные поглощенные дозы кристаллом ИМС, облучаемого протонами ЕРПЗ, ГКЛ и СКЛ, при разных вариантах защиты.

| Вид защиты | D_p ЕРПЗ, мкГр/с | D_p ГКЛ, мкГр/сут | D_p СКЛ, мкГр/с |
|------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| Неполная | 5085.3 | 282175.2 | 45134.3 |
| Полная | 4845.9 | 277097.2 | 41189.7 |

Заключение

Таким образом, с помощью программного пакета GEANT4 проведен расчет поглощенных доз кристаллом Si при облучении протонами космического пространства микросхем в металлокерамических корпусах типа N04.16-1В, дополнительно защищенных экранами на основе композита W-Cu. Рассмотрены варианты экранов в виде дополнения только верхней и нижней пластин к корпусу, а также сплошной оболочки, закрывающей всю поверхность корпуса. Показано, что накопленная кристаллом Si доза при неполной защите больше по сравнению с полной в 1.05 раза для протонов естественных радиационных поясов Земли, в 1.02 раза — галактических космических лучей и 1.1 раза — солнечных космических лучей СКЛ. На зависимостях поглощенной дозы от энергии обнаружены два пика Брэгга, что обусловлено существенным различием массовой толщины крышек и оснований стандартных металлокерамических корпусов микросхем.

Полученные результаты представляют интерес для разработчиков экранов локальной радиационной защиты микросхем с целью повышения уровня их радиационной стойкости.

Список литературы

- Ефремов Г.А., Епифанский И.С., Ширяев А.В. и др. // Физика и химия обработки материалов 2003. №1 С. 33-37.
- Заболотный В.Т., Старостин Е.Е., Кочетков А.В. // Физика и химия обработки материалов 2008. №5. С. 15-18.
- www.spaceelectronics.com.
- www.maxwelltechnologies.com.
- www.3d-plus.com/radiation-assurance.php.
- Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. М.: Энергоатомиздат, 1993. 376 с.

CALCULATION OF THE EFFICIENCY OF AN ADDITIONAL PROTECTION FOR THE CHIPS PACKED IN METAL-CERAMIC FRAMES SUBJECTED TO IRRADIATION BY SPACE PROTONS

H.S. Yakushevich¹, S.B. Lastovskii¹, Yu.V. Bogatyrev¹,
S.S. Grabchikov¹, N.A. Vasilenkov², A.U. Maksimov²

¹SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», 220072, Belarus, Minsk,

P. Brovki Str., 19, e-mail: yakushevich@fttp.bas-net.by

²JSC «TESTPRIBOR», Russian Federation, Moscow

On the base of a software package GEANT4 the calculation of doses absorbed by Si-crystals of IC chips N04.16-1V being in metal-ceramic packages and additionally protected with screens on the basis of W-Cu composite during irradiation with space protons has been carried out. Variants of screens in the form of the only upper and lower plates to the housing as well as a solid shell that covers the entire surface of the housing have been considered. It is shown that the cumulative dose absorbed by Si-crystals with incomplete protection is of 1.05 times higher than one for the total protection in the case of irradiation by protons of natural Earth's radiation belts and 1.02 times higher for irradiation with galactic cosmic rays and 1.1 times higher for irradiation with the solar cosmic rays. On the dependences of the absorbed dose on the energy two Bragg peaks were found, due to a significant difference in the mass thickness of the covers and bases of the standard metal-ceramic IC packages.

PHOTOELECTRIC CHARACTERIZATION OF P3HT POLYMER/PbS NANOCRYSTAL COMPOSITS

V. Bertasius¹, V. Gulbinas¹, C. Giansante²

¹*Institute of Physics, Center for Physical Sciences and Technology,*

A. Gostauto ave. 11, LT-01108 Vilnius, Lithuania, valentas4@gmail.com, vidmantas.gulbinas@ftmc.lt

²*NNL-CNR Istituto di Nanoscienze via per Arnesano, 73100, Lecce, Italy, carlo.giansante@iit.it*

Photoelectric properties of new type conjugated polymer-semiconductor nanocrystals hybrid solar cells were investigated. Dependencies of charge carrier generation, mobility and recombination on composition of samples and the way how the samples were prepared were evaluated by using ultrafast time-resolved fluorescence, transient photocurrent and delayed collection field techniques. The combination of several investigation techniques enabled to distinguish and investigate three processes determining solar cell efficiency: charge carrier generation, carrier recombination and extraction. Charge carrier generation was found to be limited by relatively slow electron transfer from photoexcited polymer to PbS nanoparticles, but this process was determined being independent of the electric field strength. Carrier recombination and extraction rates strongly depend on the PbS nanoparticle concentration and determine the extraction efficiency. Efficient carrier extraction at short circuit conditions is possible only in chemically and thermally treated samples with high PbS nanoparticle concentration.

Introduction

Hybrid blend nanocomposites promise to merge advantages of organic and inorganic components for fabrication of efficient, stable and cost-effective solar cells. Lead sulfide is among the most promising materials for formation of solution processable blends for solar cells because its nanocrystals have absorption in the neat IR region, thus may extend the light harvesting to the long wavelength region. However, only recently quite promising 3% efficiency of solar cells based on specifically chemically and thermally treated P3HT/PbS nanocrystal blends has been demonstrated [1]. Still better understanding of processes limiting their efficiency is necessary in order for their further improvement.

In this research poly(3-hexylthiophene) (P3HT) polymer/PbS nanocrystal composites were investigated. In this work we investigated photoelectric properties of these composites for the reason to get more information about what processes determine the efficiency of hybrid solar cells prepared by blends of conjugated polymers and colloidal inorganic semiconductor nanocrystals. Therefore, the aim of this research was to investigate properties of charge carrier generation, mobility and recombination in these new type solar cells, and to evaluate how these properties depend on composition of samples and the way how samples were made.

Experimental

During this research films (roughly 100 nm thick) of P3HT polymer doped with PbS nanocrystals were investigated by recording integrated photocurrent kinetics using "Integrated transient photocurrent", "Photo-CELIV" and "Time-delayed collection field" methods. Seven samples with different weight ratio of components and with different fabrication techniques (thermally and chemically treated or not) were investigated. Between these samples there were also pure films of nanocrystals and polymer.

Results and Discussion

Influence of the electric field on charge carrier photogeneration and extraction was investigated by using "Integrated transient photocurrent" method. Figure 1 shows dependence of the charge carrier extraction on applied voltage.

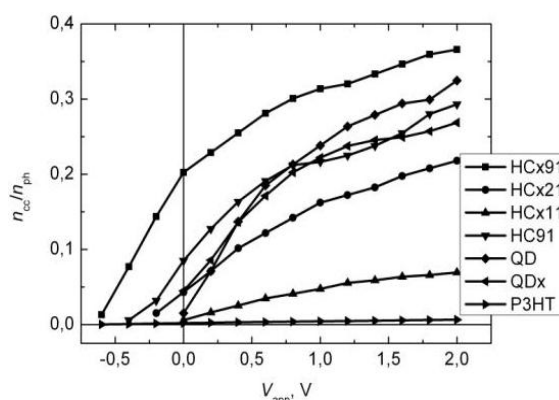


Fig. 1. Number of extracted charge carriers from different investigated samples normalised to the number of absorbed photons. HC denotes hybrid composite, x denotes that sample was thermally and chemically treated during fabrication and numbers 91, 21 and 11 denote nanoparticle to polymer weight ratio of 9/1, 2/1 and 1/1 respectively.

Charge carrier extraction efficiency at high extraction voltage weakly depends on the sample, except of P3HT and samples with low nanocrystal (QD) concentration. In case of low QD concentration, majority of photons are absorbed in P3HT and excitations do not reach interfaces with QDs. Fluorescence decay kinetics support this assumption (see Figure 2). Low efficiency in pure P3HT film is caused by very inefficient carrier generation.

The fast fluorescence decay component corresponds to the fluorescence quenching. Majority of excitations are quenched in HC91 and HCx91 samples, while less than half of excitons are quenched in samples with low QD concentration. Remaining fraction of excitons decay intrinsically and do not contribute to photocurrent.

At zero applied voltage (short circuit conditions) extracted charge strongly depends on the sample. Extracted charge reaches about 50% of that extracted at 2V only in HCx91 sample, for other samples it is much lower. Thus the main question is what processes limit extraction at short circuit, thus limit the solar cell operation efficiency.

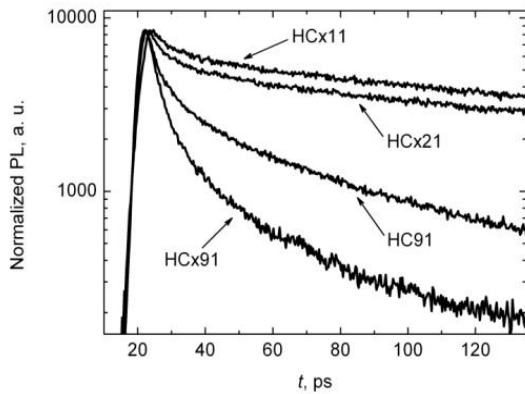


Fig. 2. Fluorescence decay kinetics for different samples.

In order to get information which of the processes, carrier generation or extraction limit the extracted charge we applied a "Time-delayed collection field" technique. By using this method, the variable voltage was applied during the optical excitation pulse (generation voltage) and after 0,5 μs extraction voltage was applied, which was independently variable. We have got dependencies of charge carrier generation and extraction efficiencies on applied electric field. All samples show very weak dependencies of the extracted charge on the generation voltage. Some weak dependence is probably caused by non ideal measurements: the extraction voltage was applied not instantaneously but with some delay, which depends on the generation voltage. During this time a fraction of charge carriers may recombine and apparently cause the observed dependence on the generation voltage. We conclude that charge carrier generation needs no electric field assistance. It means that electrons and holes are weakly bound both when they are created in QDs and when electron is transferred from photoexcited P3HT. The dependencies of the extracted charge on applied extraction voltage correlate with the results shown in Figure 1 and thus show that the carrier extraction rather than their generation limits the extracted charge. Efficient carrier extraction requires rather strong electric field and this is the major factor limiting the solar cell efficiency. The extraction efficiency strongly depends on the polymer/PbS weight ratio and the sample treating. High PbS nanocrystal concentration and the sample treating enables to separate electrons and holes in different materials and, thus, to reduce the carrier recombination rate, while keeping their high mobility.

In our research we also targeted to evaluate the mobility of charge carriers in all samples and its dependence on the composit preparation and weight ratio. This was done by using "Integrated transient photocurrent" method. We registered integrated photocurrent kinetics at few different time scales which were combined to get better resolution. Figure 3

shows the charge carrier extraction dynamics and its dependence on applied voltage. By plotting the extraction kinetics on a logarithmic time scale from the kink times charge carrier extraction time values may be evaluated. "Photo-CELIV" measurements were additionally used to evaluate the mobility values, and both types of measurements showed quite similar results. The mobilities were of the order of 10^{-4} cm^2/Vs and were higher in samples with higher nanocrystal concentration. Charge carrier mobility was found to closely follow the $\mu \sim \exp(\sqrt{E})$ dependence, which indicated that it is governed by the carrier hopping in energetically disordered material.

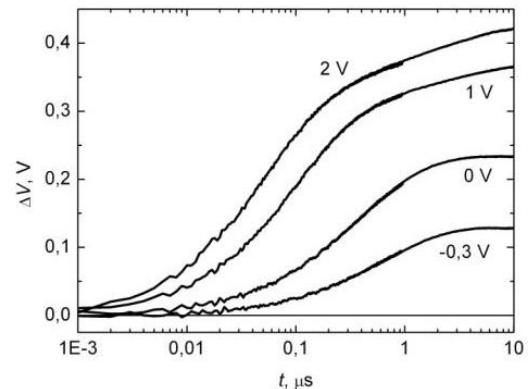


Fig. 3. Integrated photocurrent kinetics of HCx91 sample at logarithmic time scale.

Conclusions

We used several photoelectrical measurement techniques to get information about the photoelectrical properties of P3HT polymer/PbS nanocrystal compositional films. Photoelectric response revealed that the efficiency of photogenerated and extracted charge carriers depends on applied electric field. Also it depends on concentration of PbS nanocrystals and the way samples were made. Less efficiency at high applied voltages in samples with low concentration of nanocrystals is determined by quenching of spontaneous P3HT excitation not reaching interfaces with nanocrystals. Efficiency of the charge carrier extraction is determined by the ratio of charge carrier extraction and recombination. These properties have different dependencies on concentration of nanocrystals and the way samples were made. High efficiency of the best solar cells with the highest concentration of nanocrystals is determined by fast extraction of both holes and electrons and by the slowest recombination rate.

References

1. Giansante C., Mastria R., Lerario G. et al., Molecular-level switching of polymer // Nanocrystal non-covalent interactions and application in hybrid solar cells. 2014. P. 1–9.

APPLICATION OF DOPANT-FREE HOLE TRANSPORT MATERIALS FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS

Marius Franckevičius^{1, 2)}, Amaresh Mishra³⁾, Christopher Steck³⁾, Shaik Mohammed Zakeeruddin²⁾, Vidmantas Gulbinas¹⁾, Peter Pauerle³⁾, Michael Grätzel²⁾

¹⁾Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių Ave. 231, Vilnius, LT-02300, Lithuania

²⁾Laboratory of Photonics and Interfaces, ISIC, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland

³⁾Institute of Organic Chemistry II and Advanced Materials, University of Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, Ulm, 89081, Germany

In this work we present the synthesis, characterization and application of a series of additive and dopant free hole transport materials (HTM) for solid-state perovskite-based solar cells. Newly synthesized HTMs showed strong absorption in the visible spectral range and suitable HOMO-LUMO energy levels for the application for methylammonium lead(II) iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskite. Dopant-free perovskite solar cells have been fabricated using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite and the newly synthesized HTMs following sequential deposition method, which allows us to reach power conversion efficiencies as high as 11.4 %. The easy of synthesis, low cost and relatively high performance of newly synthesized HTMs has great prospects for commercial applications in the near-future.

Introduction

Nowadays, organic-inorganic metal trihalide perovskites [1] have received considerable attention in solid-state photovoltaics due to their interesting features such as, broad and strong absorption over the visible to near infrared region of the solar spectrum, high charge carrier mobilities reaching tens of square centimeters per voltsecond, large free charge recombination lifetimes on a timescale of hundreds of nanoseconds causing long carrier diffusion length, and small exciton binding energy [2].

Miyasaka and co-workers were the first to report the incorporation of perovskite as sensitizer in liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells, at that time allowing to reach power conversion efficiencies (PCE) of 3.8% [3]. Since then, extensive optimization of the metal oxide scaffolds, efficient device processing and fabrication conditions of the perovskite layer have been performed, thereby enabling to improve a PCEs to a certified value of 20.1 percent [4]. In most cases in these solar cell devices convenient 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) is used as hole transporting material, which due to its low conductivity also comprises various dopants and additives [5].

Although PCEs up to 10.6% were reported for HTM-free perovskite devices, the most efficient solar cells usually employed organic HTMs which play a key role for the hole transport and reduced charge recombination processes. In this respect, a wide range of materials have been developed as alternating organic HTMs showing excellent PCEs in the range from 10-16% but again using various additives and dopants [6, 7]. All these HTMs have no absorption in the visible to near-infrared region thus, acting only as hole transporter while perovskite functions as light absorber. Several low band gap polymeric semiconductors have also been tested in perovskite devices showing PCEs in the range from 5-9%. Despite of having significant absorption in the visible region these polymers do not contribute to the photo-current generation and function only as hole conductor.

Experimental

A mesoscopic perovskite solar cells sensitized by using methylammonium lead halides were fabricated after applying slightly modified sequential deposition technique [8]. Devices were prepared on conductive FTO coated glass substrates. A stock solution of lead iodide (PbI_2) (in DMSO) were spin coated on the top of mesoporous TiO_2 layer which was formed by spin-coating and heating 30 nm sized titanium oxide nanoparticles. On the top of a lead salt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in ethanol solution was sprayed and left for 20 s before spin coating at 3000 r.p.m. for 30 s.

Afterwards different types of HTMs were spin coated on the top of perovskite layer. Devices were finally completed by thermally evaporating 60-70 nm thick gold layer on the top of the HTM. The J-V characteristics of devices were measured while recording the current output using a digital source meter (Keithley Model 2400). The light source was a 450 W Xenon lamp (Oriel). The internal photon to current conversion efficiency (IPCE) of the devices was measured by focusing light from the 300W Xenon lamp (ILC Technology, U.S.A.) through a Gemini-180 double monochromator (Jobin Yvon Ltd., U.K.) while chopping at 3 Hz before illuminating onto the photovoltaic cell. Optical absorption spectra of all investigated materials were recorded with a CARY-5 UV-Vis-NIR spectrophotometer in transmission mode within the 500-850 nm range. Photoluminescence measurements were performed on spectrofluorometer Fluorolog 322 (Horiba Jobin Yvon Ltd). For solution measurements hole transporting materials were dissolved in tetrachloroethane at concentration of about 0.05 mM and measured in 10 mm path length quartz cuvette. While for films, HTM were spin coated on the top of amorphous glass, TiO_2 and perovskite.

Results and Discussion

Here we present the application of acceptor-donor-acceptor type, low band gap hole transport materials (HTM) for solid-state methylammonium lead iodide perovskite-based solar cells. The absorption spectra of perovskite films comprising hole transporting and hole-free layers are shown in Figure

1. The obtained optical absorption spectrum of the pristine methylammonium lead iodide perovskite film (represented by a solid black line) shows broad absorption band overreaching entire visible spectral range with band edge at around 780 nm. Large extinction coefficient and typical spectral behavior of methylammonium lead iodide perovskite film is consistent with that reported previously [9, 10]. The cells covered with hole transporting materials shows significant different absorption profiles. In the presence of HTMs the absorption band of perovskite films is strongly enhanced specifically in the spectral region beyond 550 nm, further supporting the contribution of possible light absorption of the HTMs.

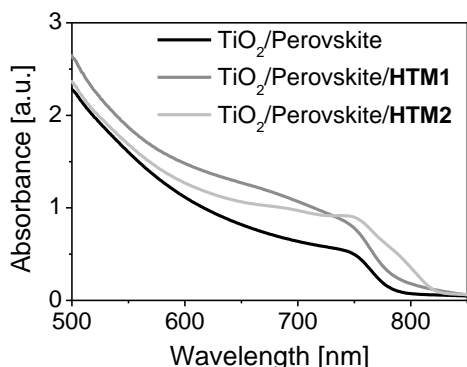


Fig. 1. Absorption spectra of TiO_2 /perovskite films with and without HTMs.

Current voltage characteristics of three different devices with different composition are shown in Figure 2. The black line shows the I - V of the solar cell made from pristine perovskite with the composition: FTO/compact- TiO_2 /mesoporous- TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Ag. The violet and green lines correspond to the devices with CS1 and CS2 hole transporting materials respectively. The photovoltaic parameters of complete devices are summarized in Table 1. As it can be seen, the power conversion efficiency for the reference cell is 7.1%, while it increases to 10.25% using CS2 and up to 11.4% using CS1 oligomers as HTM. The resulting increase of power conversion efficiency is determined by the increase of all three photovoltaic parameters.

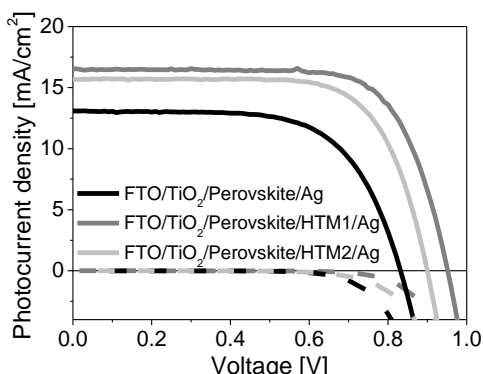


Fig. 2. Current voltage characteristics of the perovskite solar cells with and without hole transport layers.

The incident photon to electron conversion efficiency (IPCE) of photovoltaic perovskite devices with and without hole transporting materials are

presented in Figure 3. As it could be seen, the overall conversion efficiency of the devices with hole transport materials is larger compared to the reference device comprising no HTM. Moreover, due to their broader absorption, these HTMs also contributed in the overall photocurrent generation.

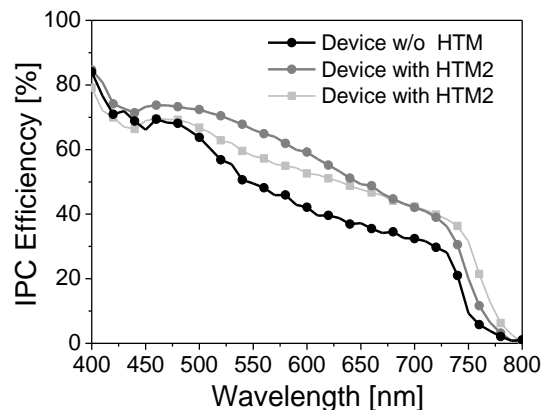


Fig. 3. The incident photon to current conversion efficiencies of perovskite solar cells with and without hole transport layers.

Conclusions

In summary, we have reported two new low band gap hole transporting materials suitable for application in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells allowing reaching power conversion efficiencies as high as 11.4% and 10.3%, respectively. It is worth mentioning that the high performance of these devices was achievable even without the use of any additive and dopant.

Acknowledgements

Michael Grätzel, Shaik Mohammed Zakeeruddin and Marius Franckevičius thanks the Swiss Confederation for funding under the Sciex-NMS exchange program (Project Code 13.194). We thank the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) for financial support in the frame of joint project LOTsE.

References

- Liang K., Mitzi D.B., Prikas M.T. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 403.
- H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, et al. // *Sci. Rep.* 2012. V. 2. P. 591.
- Kojima A., Teshima K., Shirai Y., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6050.
- Yang W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J. et al. // *Science*. 2015. Just accepted.
- Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., et al. // *Nature*. 2015.- V. 517. P. 476.
- Thirumal K., Fu K., Boix P. P., et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 6305.
- Choi H., Park, S., Paek, S., et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 19136.
- Burschka J., Pellet N., Moon S.J. // *Nature*. 2013. V. 499. P. 316.
- Wolf S., Holovsky J., Moon S.-J., et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1035.
- Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., et al. // *Science*. 2012. V. 338. P. 643.

EFFECT OF LOW-ENERGY OXYGEN PLASMA TREATMENT ON PHOTOLUMINESCENCE OF CARBON-BEARING POROUS ALUMINA

E. Kovger¹⁾, R. Karpic¹⁾, I. Vrubleisky²⁾, K. Chernyakova²⁾, A. Jagminas¹⁾

¹⁾State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania, renata.karpicz@ftmc.lt

²⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browki 6, Minsk, 220013, Belarus, vrublevsky@bsuir.edu.by

In this study the effect of low-energy oxygen plasma treatment on the photoluminescence properties of the carbon-bearing porous alumina obtained in 0.4 M aqueous solution of tartaric acid at constant current density of 150 and 700 A m⁻² was investigated. It was also established that in as-anodized samples carbon content is increased from 2.98 to 3.18 (wt. %) with increasing anodizing current density. Increase in current density from 150 to 700 A m⁻² results only in decrease in photoluminescence intensity. Oxygen plasma treatment is shown not to change the character of the photoluminescence of the different samples, but results in the decrease in the intensity of photoluminescence in 1.2 and 2.2 times for porous alumina formed at 150 and 700 A m⁻², respectively. The impact of the oxygen plasma treatment was also observed on the photoluminescence transients. It was found that in the case of the samples formed at 150 A m⁻² the average life-time of the centers was decreased from 1.78 to 1.76 ns and from 1.78 to 1.50 ns for ones formed at 700 A m⁻². It is associated with the oxidation of amorphous carbon embedded in porous anodic alumina due to chemical reaction with O₂ plasma.

Introduction

Composite carbon/anodic alumina materials have shown improved mechanical and electrical properties, which make them useful for sensing, catalyst, and battery applications [1]. Porous alumina formed in the aqueous solutions of organic acids is known to contain different carbon-bearing components, in particular amorphous carbon embedded into the anodic alumina by different functional groups, i.e. carboxyl, carbonyl, and hydroxyl [2]. These carbon-bearing components were shown to determine physical chemical and optical properties of porous alumina [3-5]. The plasma treatment was regarded as a promising technique to modify the surface chemical properties of the materials containing carbon [6]. So we aimed to study the effect of low-energy oxygen plasma treatment on the photoluminescence (PL) of the carbon-bearing porous anodic alumina formed in the aqueous solution of tartaric acid.

Methods

The carbon-bearing porous alumina was obtained by the double-sided anodizing of aluminum foil (99.99 % purity, 100 μm, AlfaAesar) in 0.4 M solution of tartaric acid at the constant current density of 150 and 700 A m⁻² and temperature of (18.0 ± 0.1) °C during 40 min up to the complete oxidation of aluminum; at the stage of the oxide steady-state growth anodizing voltage was 200 V. The low-energy oxygen plasma treatment of the surface of samples was carried out by Leica EM SCD050 at 50 mA for 600 s. Carbon content was determined by Carbon/Sulfur analyzer ELATRA CS-2000. The top view of the porous alumina was studied by scanning electron microscope Zeiss DSM 982.

PL and time-resolved PL spectra were measured using Edinburgh Instruments Fluorescence Spectrometer F900. Semiconductor diode laser EPL-375 emitting at 375 nm was utilized in the measurements.

Results and discussion

Carbon-bearing porous alumina samples formed in 0.4 M aqueous solution of tartaric acid at constant

current density of 150 and 700 A m⁻² have ordered porous structure with the pore diameter of 100-110 nm and the interpore distance of 400-440 nm (Fig. 1). As one can see, with increasing anodizing current the regularity of the porous structure is increased. There are no undeveloped pores in the sample obtained at $J_{\text{anod}} = 700 \text{ A m}^{-2}$. It indicates that at high J_{anod} all pores are formed at the first stages of process. The carbon content is increased from 2.98 to 3.18 (wt. %) with increasing anodizing current density from 150 to 700 A m⁻².

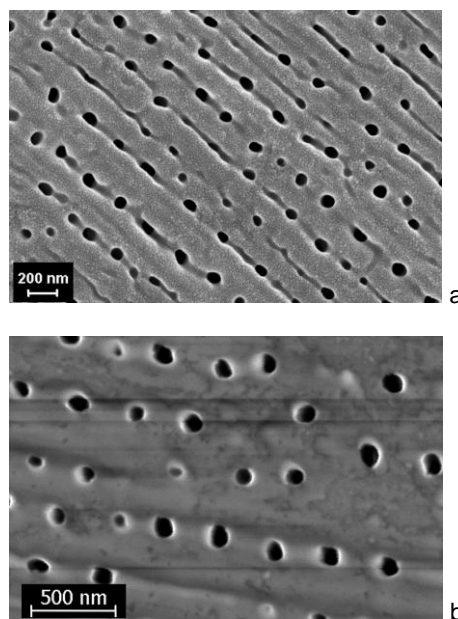


Fig. 1. SEM imaging of carbon-bearing porous alumina formed in 0.4 M aqueous solution of tartaric acid at constant current density of 150 (a) and 700 A m⁻² (b).

The PL of the as-anodized and modified by O₂ plasma samples exhibit strong PL in the range of 400-700 nm with the maximum at 460-470 nm. Increase in J_{anod} from 150 to 700 A m⁻² results in decrease in photoluminescence intensity in 3.3 times. As can be seen from the normalized to maximum

intensity PL spectra, oxygen plasma treatment does not change the character of the photoluminescence of the different samples, but results in the decrease in the intensity of photoluminescence in 1.2 and 2.2 times for porous alumina formed at 150 and 700 A m⁻², respectively (Fig. 2).

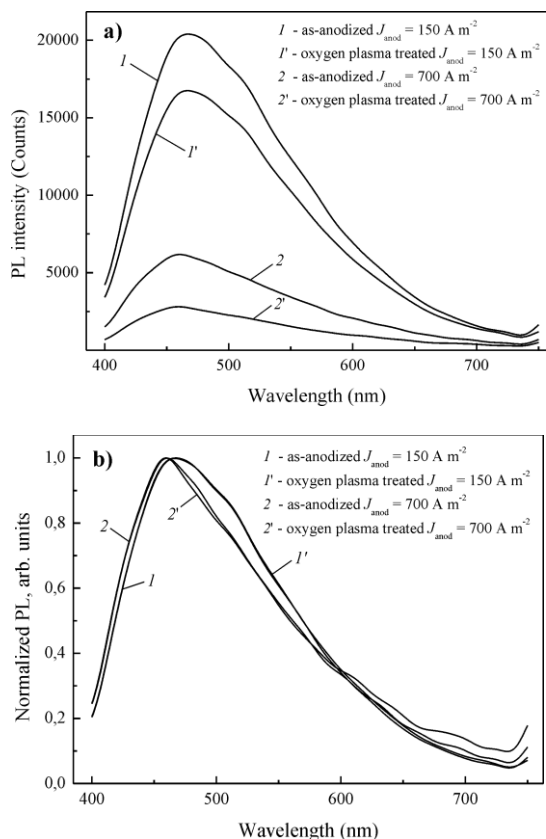


Fig. 2. PL (a) and normalized to maximum intensity PL (b) spectra of as-anodized and O₂ plasma treated carbon-bearing porous alumina formed at different current density, $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm.

The PL transients of the as-anodized and modified by O₂ plasma samples can be described by a three-exponential decay. Increasing J_{anod} does not result in the changes in the life-times of the PL centers. The average life-time of the centers was decreased from 1.78 to 1.76 ns in the case of the carbon-bearing porous alumina formed at 150 A m⁻² and from 1.78 to 1.50 ns in the case of ones formed at 700 A m⁻² (Table).

Table. The life-times for PL counterparts decay at PL peak 460 nm in as-anodized and O₂ plasma treated carbon-bearing porous alumina formed at different current density ($\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm).

| $J_{\text{anod}}, \text{A m}^{-2}$ | T_1, ns | T_2, ns | T_3, ns | T_{av}, ns |
|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|
| As-anodized | | | | |
| 150 | 0.33 | 1.21 | 3.86 | 1.80 |
| 700 | 0.35 | 1.23 | 3.77 | 1.78 |
| O₂ plasma treated | | | | |
| 150 | 0.32 | 1.17 | 3.80 | 1.76 |
| 700 | 0.17 | 0.83 | 3.51 | 1.50 |

It was shown that carbon-bearing porous alumina contains amorphous carbon with great amount of different functional groups, i.e. carboxyl, carbonyl, and hydroxyl; the formation of amorphous carbon

during electrochemical oxidation of aluminium in the aqueous solution of tartaric acid is possible due to the consecutive reactions of dissociative adsorption, dehydration, decarboxylation, and dehydrocyclization tartaric ions [2-5]. The growing amount of embedded carbon and therefore of the growing disorder of the amorphous structure of the samples increases in the number of nonradiative recombination centres. This explained the decrease in the PL intensity with increasing current density and the unchanged character of the PL (see Fig. 2).

It is obvious that low-energy oxygen plasma not only cleans the surface of the samples but also chemically reacts with the surface of the carbon-bearing porous alumina. As is known, oxygen plasma treatment of the amorphous carbon results in the increase in the concentration of the carboxyl and carbonyl groups. The presence of carbon-related radicals in tartaric acid anodic alumina was established by electron paramagnetic spectroscopy [4, 7]. So, O₂ plasma modification of the carbon-bearing porous alumina causes the oxidation both of the carbon-related radicals and hydroxyl groups. The greater amount of carbon is in the samples the greater effect of O₂ plasma on the PL properties is observed (see Table).

Conclusion

By chemical semi-microanalysis it was established that carbon content is increased from 2.98 to 3.18 (wt.) % with increasing anodizing current density from 150 to 700 A m⁻², respectively. Increase in current density from 150 to 700 A m⁻² results only in decrease in photoluminescence intensity. Oxygen plasma treatment is shown not to change the character of the photoluminescence of the different samples, but results in the decrease in the intensity of photoluminescence. It was also found that in the case of the samples formed at 150 A m⁻² the average life-time of the centers was slightly decreased from 1.78 to 1.76 ns and from 1.78 to 1.50 ns for ones formed at 700 A m⁻². It is associated with the oxidation of amorphous carbon in porous anodic alumina due to chemical reaction with O₂ plasma.

References

- Velleman L., Triani G., Evans P.J. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. V. 126. № 1-2. P. 87-94.
- Chernyakova K.V., Vrublevsky I.A., Ivanovskaya M.I. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2012. V. 79. P. 76-79.
- Vrublevsky I.A., Chernyakova K.V., Ispas I. et al. // Thin Solid Films. 2014. V. 556. P. 230-235.
- Chernyakova K.V., Ivanovskaya M.I., Azarko I.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. P. 1625-1630.
- Szatkowski S., Kulesza S., Korcala A. et al. // Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Comm. 2008. V. 2. № 2. P. 46-49.
- Jongwanasiri C., Watanabe S. // Int. J. Chem. Eng. Appl. 2014. V. 5, № 1. P. 13-16.
- K.V. Chernyakova, R. Karpič, S.M. Zavadsky et al. // Sviridov Readings 2015, 7-11 April, Minsk, Belarus. 2015. P. 83.

ENHANCING THE WEAR RESISTANCE OF Ti-6Al-4V ALLOY THROUGH ELECTRON BEAM ASSISTED OXYGENATION

A.B. Markov

*Institute of High-Current Electronics,
2/3, Akademicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russia, almar@fromru.com*

Irradiation with a low-energy, high-current electron beam of microsecond duration was shown to substantially enhance the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy. Irradiation was carried out in the two modes: at ambient (300 K) and elevated (823 K) temperature. Auger electron spectroscopy showed that irradiation at ambient temperature results in cleaning the surface layer from the dissolved atmosphere gases oxygen and carbon. However, the wear resistance of titanium alloy irradiated at ambient temperature was found to be worse than that for the non-irradiated one. In contrast, a high fraction of oxygen in the surface layer of a specimen irradiated at the elevated temperature was revealed. The high fraction of dissolved oxygen was established to induce the phase transition in the surface layer and occurrence of omega-phase of titanium having the enhanced mechanical properties. The wear resistance of titanium alloy irradiated in this mode is more than fifty times as much as the non-irradiated one. Convictional aging of the titanium alloy at 823 K leads to occurrence of an oxygen solid solution in titanium without essential increasing the wear resistance.

Introduction

Titanium and titanium alloys have been used extensively in aerospace, marine, and medicine industries. The only disadvantage which restricts their more widespread application at least in mechanical engineering is poor tribological properties [1]. The latter properties can be improved by applying various surface treatments. The diffusion treatments are particularly interesting, since they take advantage of the high reactivity of titanium with respect of carbon, nitrogen, and oxygen to produce high hardness surface layers well bonded to the matrix. Among the surface treatment techniques, the thermal oxidation and oxygenation are probably the much simplest ones. The higher is the surface temperature of a specimen the more efficient is the process of titanium oxidation and consequently the outer TiO₂ and inner diffusion layer formation. The solid solution significantly hardens the material and it is able to improve the wear resistance of titanium alloy components [2].

However, it is well known that the surface temperature in some cases reduces the fatigue strength of titanium alloys. This phenomenon undoubtedly takes place also during oxidation. Consequently, on one hand the high temperature of a specimen when oxidated is desirable for efficient diffusion of oxygen in titanium on another hand the temperature may be harmful for the lost of fatigue strength of titanium alloy components. Solution of the problem is in technique allowing an efficient oxygen absorption and diffusion in titanium at relatively low temperature. Enhancement of oxygen diffusion may be obtained by assistance with a simultaneous irradiation. The latter probably could be realized with a low-energy, high-current electron beam (LEHCEB) of microsecond duration. LEHCEB has been chosen for the enormous number of examples of its successful application in materials science in particular for enhancement of nitrogen diffusion in titanium at decreased temperatures [3].

Mainly the comparison between the aged and irradiated at aging temperature Ti-6Al-4V alloy was the aim of research carried out. Enhancing the wear resistance of Ti-6Al-4V alloy through electron beam assisted oxygenation was revealed.

Experimental

Samples were disks 4 mm thick and 18 mm in diameter. They were cut from the rod ingot of commercial Ti-6Al-4V alloy and subjected to a conventional mechanical polishing up to a surface roughness of 0.04 μm.

Different test techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, Auger electron spectroscopy (AES) and wear tests were applied for investigation of the processed materials.

Two series of the specimens was irradiated by a LEHCEB in Ar plasma environment at a pressure of 0.03 Pa in the two modes: at ambient (300 K) and elevated (823 K) temperature, respectively. The electron-beam parameters were: 2.5–3.5 μs pulse duration, 30 keV maximum electron energy, 2.5 J/cm² beam energy density, and 0.1 Hz pulse repetition rate. Number of irradiation pulses was equal to 40. This electron beam allowed a surface melting of the sample being irradiated [4].

One more series of specimens was aged in such a way that the temperature profiles of aged and irradiated at elevated temperature specimens were close to each other. In fact, temperature profiles were coincident excepting short-time (~10⁻³ s) regular temperature discrepancies owing to heating of a specimen with a LEHCEB. The aging was performed in a vacuum at a pressure of 7x10⁻⁴ Pa.

Results and Discussion

AES element distribution profiles for non-treated, aged, and irradiated in two modes specimens showed that the virgin specimen consists of Ti, Al and V elements. As usual the chemical composition of the surface layer is different from the bulk. Namely, the surface layer contains oxygen and carbon which present permanently in a surface layer of any element or alloy. In many cases these two elements are non-desirable contaminants appearing at the surface by dissolving from the ambient atmosphere. Electron beam irradiation allows cleaning the surface layer from contaminants. In particular after 40 pulses initial 40-micron contaminated layer is purified from oxygen and its thickness is twofold less than that for non-treated specimen. The distribution profiles of the

other elements after irradiation at ambient temperatures are close to those for non-treated specimen.

It was established that oxygen distribution profiles after irradiation at ambient and elevated temperatures are quite different. The purification from oxygen in the first irradiation mode is changed to absorption of oxygen in the second one. Thickness of the diffusion layer increases and at the depths of 50 and 300 nm the concentration of oxygen equals to 10 and 6 at. %, respectively. The major role in oxygen absorption and diffusion belongs to the holding of a specimen at elevated temperature because irradiation without additional heating results in purification of the surface layer from oxygen.

The aged specimen similar to titanium alloy irradiated at elevated temperature absorbs oxygen. Nevertheless, absorption and diffusion of oxygen in aged specimen is less efficient than that in irradiated at elevated temperature one. Indeed, the thickness of a diffusion layer for aged specimen is about 200 nm and the concentration of oxygen at the depth of 50 nm equals to 5 at. % only.

It should be concluded that irradiation at elevated temperature enhances oxygen absorption and diffusion in titanium in comparison with diffusion during aging and, in contrast, irradiation at ambient temperature results in purification of titanium from oxygen.

XRD tests revealed that non-irradiated Ti-6Al-4V alloy consists of α and β -phases. Positions of peaks of these phases are shifted with respect to α and β titanium references towards the larger angles. The latter takes place owing to presence of alloying additions in titanium crystal lattices.

After irradiation at ambient temperature the broadening of α -phase peaks and its shifting towards the larger angles are observed. This is an evidence of formation of α' -phase and appearing of residual tensile stresses. Moreover, a splitting of the peak at angle $2\theta=63.6^\circ$ takes place which is a clear evidence of α'' phase occurring. Formation of α' phase is accompanied by a weak hardening of titanium while a formation of α'' phase is accompanied by a softening of titanium.

Aging of titanium doesn't lead to the phase transitions of titanium. In virgin and aged specimens there are two phases of α and β titanium. The only event which takes place is narrowing of peaks of α -phase due to the relaxation of residual stresses in the surface layer of specimen.

The most interesting phase composition of titanium alloy is observed after irradiation of Ti-6Al-4V specimen at elevated temperature. First of all, it should be noticed a small broadening of α -phase peaks which is obviously occurred as a result of intensive oxygen absorption and diffusion. It is well known that oxygen is an α -stabilizing element which forms interstitial solid solution. A large fraction of oxygen dissolved in titanium lattice results in a high magnitude of intrinsic stresses which are evident as a broadening of α -phase peaks. These stresses do play a major role in phase transformation of β -phase. Reflex at angle $2\theta=57.6^\circ$ is splitting into the two reflexes. One of them is β -phase peak and another one is ω -phase peak. In such a way $\beta \rightarrow \beta + \omega$ -phase transition took place and athermal ω -phase has oc-

curred. It is interesting to notice that this phase doesn't occur at aging but simultaneous irradiation at aging results in the omega phase formation. Nevertheless, irradiation in the case given isn't the major reason for the omega phase formation. It just induces the phase transformation through saturation of titanium with oxygen. It has been demonstrated by Paton and Williams [5] that there is the marked effect of oxygen in lowering the temperature of $\beta \rightarrow \beta + \omega$ phase transition.

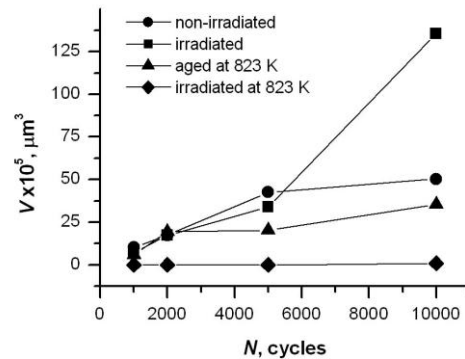


Fig. 1. Volume wear as a function of sliding distance for various treatment modes.

The tribological tests were performed for the untreated, aged, and irradiated at ambient and elevated temperature specimens. The results are presented in Fig. 1.

As it was described above the non-treated specimen has poor tribological properties including the wear resistance. Irradiation at ambient temperature results in even lowering of wear resistance in comparison with a virgin titanium alloy specimen that related to the occurrence of α'' martensite metastable phase of titanium. A formation of α'' phase is accompanied by a softening of titanium alloy, moreover, appearing of the residual tensile stresses is a factor which could lead to the surface microcracking and deterioration of wear resistance.

Aging of a specimen leads to a weak enhancing of the wear resistance due to a strengthening effect of interstitial α -stabilizing atoms. Nevertheless, in comparison with a combined treatment including aging and irradiation this enhancing is negligible. Combined effect of hard ω phase and strengthening influence of interstitial atoms of oxygen led to a remarkable result. The wear resistance of titanium alloy irradiated in this mode is more than fifty times as much as the non-irradiated one.

References

1. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., and Long A. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 2192.
2. Borgioli F., Galvanetto E., Iozzelli F., Pradelli G. // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 2159.
3. Proskurovsky D., Rotshtein V., Ozur G., Markov A., Nazarov D., Shulov V., Ivanov Yu., Buchheit R. // J. Vac. Sci. Technol. 1998. V. A 16. 2440.
4. Ozur G.E., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., and Markov A.B. // Laser and Particle Beams. 2003. V. 21. P. 157.
5. Paton N.E., and Williams J.C. // Scripta Metallurgica. 1973. V. 7. P. 647.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION POLYMER COMPOSITES PREPARED BY LOW-TEMPERATURE POST-IRRADIATION POLYMERIZATION OF C₂F₄ IN THE PRESENCE OF GRAPHENE-LIKE MATERIAL

Y.M. Shulga¹⁾, D.P. Kiryukhin²⁾, V.N. Vasilets²⁾

¹⁾National University of Science and Technology MISIS,

Leninsky pr. 4, Moscow, 119049, Russia, yshulga@gmail.com

²⁾Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

Polymer polytetrafluoroethylene (PTFE)–microwave exfoliated graphene oxide (MEGO) composites containing up to 80 wt.% PTFE were prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C₂F₄ in the presence of the graphene-like material. Composites were characterized by elemental analysis, XPS, NMR, and DSC techniques. The melting point of PTFE in the composite (332.5 °C) was higher than that of pure PTFE by 8.8 °C. The measured values of the melting enthalpy (ΔH_m =51.5 and 45.4 J/g) were used to calculate the extent of crystallinity in the PTFE and PTFE–MEGO composite (0.63 and 0.55, respectively). No -CF₃ end groups typical of commercial PTFE have been detected in the PTFE–MEGO composites.

Introduction

As is known, application of polytetrafluoroethylene (PTFE) is often restricted by its low yield strength and high deformability under load. These drawbacks are normally eliminated by addition of strengthening agents. As one of candidate compounds for the role of strengthening agent we found it interesting to test graphene, in view of its unique elastic properties and intrinsic strength [1]. Since pure graphene is an expensive and hard-to-handle material, it seemed reasonable to use, instead of graphene, some graphene-like structures that can exhibit (at least partially) the unique properties of graphene [2].

Since TFE is a highly reactive compound, its graft polymerization from the gas phase is difficult to perform because of its rapid homopolymerization. But when radiation-induced accumulation of reactive centers is carried out at cryogenic temperatures, the graft polymerization of TFE can be reached practically without formation of homopolymer. γ -Irradiation of sorbent–monomer systems at 77 K gives rise to uniform distribution of reactive centers all over the sorbent surface and hence to uniform graft post-polymerization, at a markedly lower yield of homopolymer.

In this report, we present on the synthesis of polymer composites via low-temperature post-irradiation polymerization of C₂F₄ in the presence of 3D graphene material (synthesized by microwave exfoliation of graphite oxide films) and their characterization.

Experimental

Low-temperature post-irradiation polymerization of C₂F₄ in the presence of MEGO was carried out by using two procedures described in [3].

In procedure 1, MEGO powder was put into a glass cell (~2 cm³ in volume) and held at 100°C for 2 h to remove adsorbed gases. Then the sample was γ -irradiated at 77°K (Gammatok-100 source, dose 48 kGr, dose rate 0.17 Gr/s). Then TFE was frozen onto the irradiated sample to a MEGO/TFE mass ratio of

about 1: 20, the cell was sealed and then allowed to slowly (0.6 deg/min) warm-up to room temperature (r.t.), during which the polymerization of TFE took place [3]. The product yield was determined gravimetrically at 23°C after pumping out volatile products.

In procedure 2, TFE was frozen onto the MEGO powder (degassed at 100°C), the cell was sealed and the MEGO–TFE mixture (1 : 20 by wt.) was intermixed at r.t. and then γ -irradiated at 77°K. Since some analyses required larger amounts of product than those formed in a 2-ml cell, we had to perform above 20 synthetic procedures to accumulate a required product batch for each kind of samples.

Results

Table 1 presents our results on the specific surface (s) and composition of GO and MEGO samples. Microwave exfoliation is seen to diminish the amount of O and H but to markedly increase the specific surface of resultant material.

Table 1. Specific surface area and concentration of some elements in the samples

| Sample | Concentration, wt.% | | | s, m ² /g |
|--------|---------------------|-------|------|----------------------|
| | C | O | H | |
| GO | 50.10 | 44.81 | 2.69 | 20 |
| MEGO | 89.95 | 4.19 | 0.73 | 600 |

Elemental content of our composites as derived from integral intensity of XPS spectral bands are presented in Table 2.

Interesting information can be inferred from the XPS O1s spectra (Fig. 1). The spectrum of starting MEGO (Fig. 1, curve 1) exhibits two bands peaked at 533.4 and 531.3 eV. According to [4-7], the main oxygen-containing groups in the oxides of graphite and graphene are hydroxy (C–O–H) and epoxy (C–O–C) groups. In the O1s spectra, they manifest themselves as a band peaked around 533 eV [6-7], while the band at 531 eV is associated with a carbon atom of the C=O bond.

In the spectrum of composite 1 (Fig. 1, curve 2), the band intensity at 533.4 eV becomes relatively

Table 2. Surface elemental compositions as derived from XPS spectra.

| Sample | Content, at. % | | | |
|---------------|----------------|------|------|-----|
| | C | O | F | S |
| MEGO | 86.3 | 12.9 | 0 | 0.7 |
| Composite 1* | 87.6 | 11.7 | 0.4 | 0.3 |
| Composite 2** | 61.2 | 8.9 | 29.6 | 0.3 |
| PTFE | 32.2 | 0.0 | 67.8 | 0.0 |

* Composite 1 was obtained by procedure 1 at a MEGO weight increment of 12.5%.

** Composite 2 was obtained by procedure 2 at a MEGO weight increment of 185%

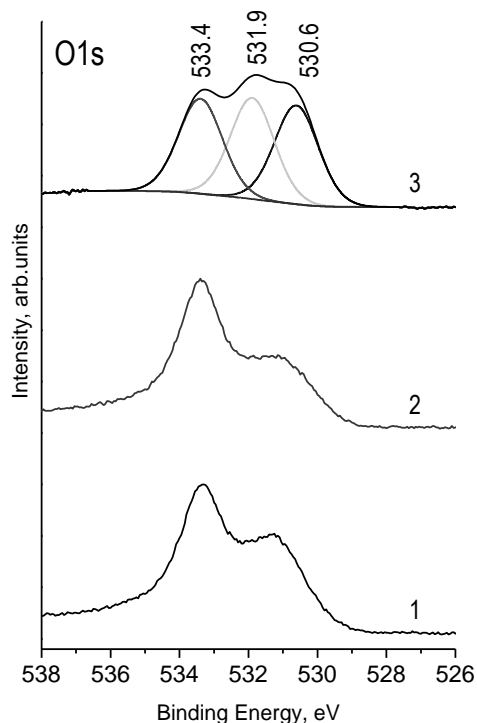


Fig. 1. High-resolution XPS spectra of O1s atoms in MEGO (1), composite 1 (2), and composite 2 (3) (for nomenclature see Table 2).

stronger. But in the spectrum of composite 2 (Fig. 1, curve 3) there appears a new band with a maximum at 530.6 eV and all three peaks acquire the same amplitude. This peak can hardly be assigned to radiation-induced oxygen-containing groups in MEGO simply because this band is absent in the spectrum of composite 1 (Fig. 10, curve 2). So it seems reasonable to associate this peak with the presence of PTFE. Since the oxygen concentration on the PTFE surface is close to zero, it can be assumed that the perfluoroalkyl fragments become linked with oxygen atoms of MEGO during polymerization, via formation of C(MEGO)–O–CF₂R_F bridging groups between the polymer chain and the graphene sheet. In such a case, we would be able to explain the larger HWHM of the F1s peak in the spectrum of composite 2 (see Fig. 9).

The above results suggest that the low-temperature polymerization of TFE proceeds with participation of short-lived oxygen atoms formed upon radiation-assisted destruction of hydroxy

groups in MEGO. Thus prepared PTFE differs from normal high-molecular PTFE by retained links with the nanocarbon matrix (at low PTFE concentrations). This link suppresses crystallization of the polymer. Indeed, commercial PTFE is comprised of lamellar crystalline structures. In our case (see below), the crystallinity of PTFE in composites is lower than that in normal PTFE.

For ideal PTFE crystals the melting point (T_m) is 327°C [7] but may vary depending on material state, prehistory, irradiation dose, etc. [8-10]. In this context, DSC testing of new PTFE-containing composite materials around T_m becomes exceedingly important. This technique can also be used to determine the mean molecular weight of PTFE [9].

Figure 2 presents the DSC curves for the PTFE obtained by low-temperature polymerization and MEGO–PTFE composite 2 from Table 2. For PTFE and MEGO–PTFE composite melting points T_m are seen to be 323.7 and 332.5°C, respectively. Note that for melting, the FWHM of this phase transition in the composite is twofold narrower than in the polymer. This can be associated with a narrower molecular weight distribution for the composite. The enthalpy of melting (ΔH_m) makes a value of 51.5 and 29.4 J/g for the polymer and composite, respectively. After correction for 65% TFE in composite 2 (Table 2), for composite we obtained $\Delta H_m = 45.4$ J/g.

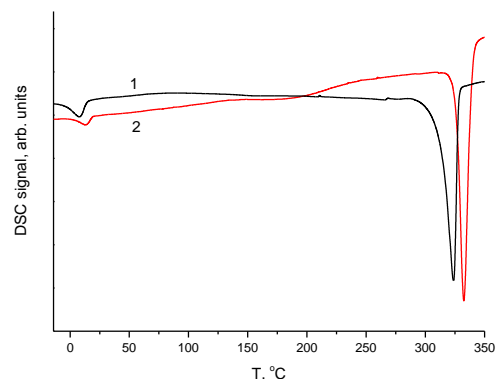


Fig. 2. DSC curves for (1) PTFE and (2) MEGO–PTFE composite 2 (see Table 2).

When $5 \cdot 10^5 < M_n < 5 \cdot 10^7$, then according to [11] the following expression must hold true: $M_n = 2.1 \cdot 10^{10} \Delta H_m^{-5.16}$, where ΔH_m is expressed in cal/g. From this formula, we obtained M_n as $5.0 \cdot 10^4$ and $9.8 \cdot 10^4$ for the polymer and composite, respectively. Although beyond the applicability limits for the above expression [11], it seems safe to conclude the low-temperature polymerization yields polymers with a number of –CF₂– chain links much below 10 000. In the presence of graphene material, the mean length of polymer chain becomes larger.

The extent of crystallinity (x_c) for our materials can be estimated by using the formula: $x_c = \Delta H_m / \Delta H_m^\infty$, where ΔH_m^∞ is the enthalpy of melting for crystalline PTFE. According to [12-13], for PTFE $\Delta H_m^\infty = 82$ J/g. Using the above values of ΔH_m (51.5 and 45.4 J/g), for x_c we obtain 0.63 and 0.55 for the polymer and composite, respectively. A low-

temperature phase transitions around 7.8 and 13.1°C (with ΔH_m 3.7 and 1.2 J/g, Fig. 2) can be regarded [12] as part of the overall melting process.

The samples used in ^{19}F NMR measurements are characterized in Table 3. The spectrum of composite I (Fig. 3) represents a single-line signal from CF_2 with a chemical shift of -123 ppm (with respect to CClF_3) along with two satellites. No signals from terminal $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ or $-\text{CF}=\text{CF}_2$ groups [14] were observed. Hence it can be assumed that the terminal groups of PTFE are linked with MEGO. As reported previously [3], the role of polymerization centers was played by oxygen atoms. The present results give grounds to assume that the chain termination process occurs via involvement of the reactive sites of the graphene material under study.

Table 3. Composites used in ^{19}F NMR measurements.

| Com- posite | MEGO/TFE Wt. ratio | MEGO wt increment, % | Consumed TFE, % |
|----------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|
| I | 1 : 20 | 185 | 8.3 |
| II | 1 : 30 | 140 | 4.4 |

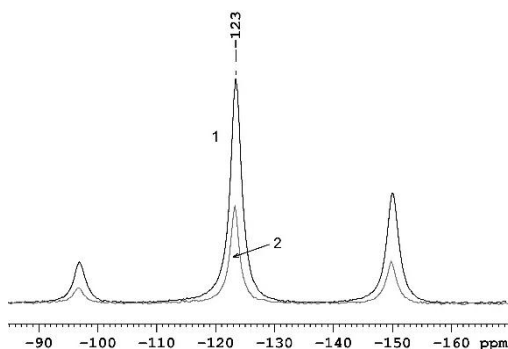


Fig. 3. High-resolution ^{19}F NMR spectra of composites I (1) and II (2) (for details see Table 3).

The spectrum of composite II is rather similar (see Fig. 3) and become identical with that of composite I when normalized to equal peak heights. This is indicative of similar surrounding but different amounts of F atoms in both materials.

Therefore, the NMR data suggest our composite is comprised of the fluorocarbon chains whose ends are attached to the carbon matrix of MEGO. This is evidenced by the absence of terminal groups typical of conventional PTFE.

Conclusion

The melting of the TFE (140 K) mixtures with MEGO that were preliminary γ -irradiated at 77 K was found to result in a formation of the PTFE-MEGO

composite containing 30–80%PTFE. We characterized composites and PTFE prepared in the absence of MEGO using solid-state NMR (rotation at a magic angle), DSC, XPS, FTIR, SEM, TGA, XRD and broadband dielectric spectroscopy. We estimated the mean chain lengths for both pure polymer and composite and found that in the presence of graphene material it becomes larger. The XPS spectrum of O1s in the composite contained additional peak corresponded to a bridging oxygen atom between the graphene sheet and carbon atom of the polymer chain indicating chemical interaction. Using DSC analysis, we found that a necessary condition for graft polymerization was the adsorption of monomer to substrate and joint irradiation of TFE and MEGO below melting point of TFE.

The composites may turn promising for use in fabrication of machine parts with elevated yield strength and improved wear resistance as compared to those made out of conventional PTFE. The study of mechanical properties will be pursued in the next work.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 13-03-00398) and RF Ministry of Education and Science (State Contract no. 14.594.21.0007, RFME-FI59414X0007), State Assignment no. 11.1797.2014/K.

References

1. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. // *Science*. 2008. V. 321. P. 385.
2. Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J. et al // *Nature*. 2007. V. 448. P. 457.
3. Kiryukhin D.P. // *High Energ. Chem*. 2011. V. 45. P.165.
4. Larciprete R., Fabris S., Sun T., et al // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P.17315.
5. Vinogradov N.A., Schulte K., Ng M.L. et al // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 9568.
6. Kozłowski C., Sherwood P.M.A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1984. V. 80. P. 2099.
7. Mattevi C., Eda G., Agnoli S. et al // *Adv. Funct. Mater.* 2009. № 19. P. 2577.
8. Khanna Y.P., Chomyn G., Kumar R. et. al // *Macromolecules*. 1990. № 23. P. 2488.
9. Khanna Y.P. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1988. № 7. P. 817.
10. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchii T. // *Radiat. Phys. Chem.* 1995. V. 45. P. 269.
11. Suwa T., Takehisa M., Machi S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1973. № 17. P. 3253.
12. Androsch R., Wunderlich B., Radosch H.-J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 79. P. 615.
13. Runt J., Jin L., Talibuddin S., Davis C.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 2781.
14. Forsythe J.S., Hill D.J.T., Mohajerani S., Whittaker A.K. // *Radiat. Phys. Chem.* 2001. V. 60. P. 439.

SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES AND THEIR INFLUENCE ON FLUORESCENCE OF ORGANIC MATERIAL

Simona Streckaitė¹⁾, Domantas Peckus^{1,2)}, Ramūnas Augulis¹⁾, Tomas Tamulevičius²⁾, Sigitas Tamulevičius²⁾ and Vidmantas Gulbinas¹⁾

¹⁾*Institute of Physics, Center for Physical Sciences and Technology, A. Goštauto Ave 11, Vilnius LT-01108, Lithuania, simona.streckaite@gmail.com*

²⁾*Institute of Materials Science of Kaunas University of Technology, Baršausko Ave 59, Kaunas LT-51423, Lithuania*

In this work, synthesis of spherical AgNPs and their influence on optical properties of highly fluorescent organic dye rhodamine 6G (R6G) and low fluorescent conjugated polymer (RZ11) was investigated. Fluorescence changes of R6G was studied in solutions when concentration of AgNPs was increasing and fluorescence changes of RZ11 conjugated polymer was studied in thin films when layer of AgNPs was presented. Absorption and fluorescence spectra, and fluorescence decay kinetics of solutions and thin films were recorded by using steady-state and time-resolved spectroscopy. Fluorescence decay kinetics revealed that no energy transfer occur in solutions of R6G (10⁻⁶ M) and AgNPs (2.5x10⁻⁴-7.5x10⁻⁴ M). In thin films with conjugated polymer, quenching of fluorescence with AgNPs was detected because of the energy transfer from fluorophore to metal due to short distances.

Introduction

Recently, silver nanoparticles (AgNPs) have attracted much attention because of their unique size and shape dependent optical, electrical and magnetic properties. Possible manipulations of these properties lead to various applications of nanoparticles (NPs) in optoelectronics [1,2], biosensing [3,4], catalysis, metal enhanced optical spectroscopies (metal enhanced fluorescence (MEF) [5–8], surface enhanced Raman scattering (SERS) [9]), as antimicrobials [10–12] and other.

Several previous experimental results supported by theoretical investigations showed that plasmon resonance band of NPs can be easily tuned over entire visible and near infrared (NIR) spectral range [13]. Despite AgNPs are successfully synthesized in many different sizes and shapes using various techniques, most of these methods have certain limitation controlling monodispersity and stability of the colloids. If no stabilizers are present, NPs are tend to form aggregates in colloidal solutions and such effects restrict their efficient long term use [14].

One of active fields of research using noble metal NPs such as silver (Ag) and gold (Au), which exhibit plasmonic resonance in a visible region, is altering emission properties of dyes. It was demonstrated that MEF is strongly depended on the distance between fluorophores and metal species, because plasmonic effects have impact on radiative and nonradiative decay rates. Nonradiative decay rates are usually due to fluorescence resonance energy transfer (FRET) or electron transfer from fluorophore to metal NPs. For this reason it dominates in short distances and causes strong fluorescence quenching. Increase in the distance can lead to the extreme fluorescence enhancement because of increased radiative decay [15–17]. Hence, for practical applications it is crucial to understand the influence of size, shape, aggregation, stability and other features of nanoparticles on their optical properties.

In this work, synthesis of spherical AgNPs and their influence on optical properties of highly fluorescent organic dye (rhodamine 6G (R6G) and

low fluorescent conjugated polymer (RZ11) was investigated.

Experimental

Spherical AgNPs were prepared using two wet-chemistry techniques. First synthesis - reduction of silver salt: $\text{AgNO}_3 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{NaNO}_3$ [14]. AgNPs with absorption maximum at 390 nm (Fig. 1, black line) were obtained. Synthesized AgNPs (10-15 nm in diameter) are stabilized by a protective layer of borohydride anions (BH_4^-). However, solutions are stable only from few hours to few days when stored in dark in fridge (exposure of light causes immediate aggregation).

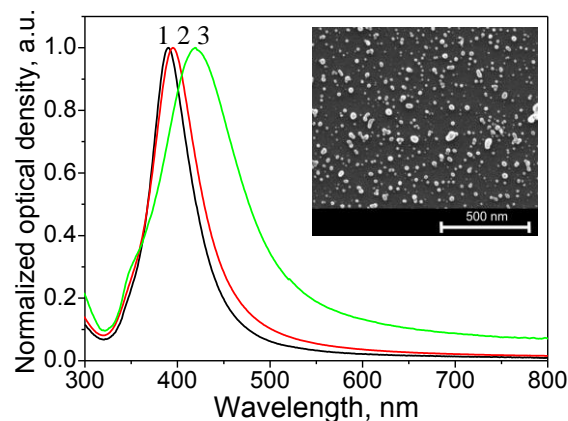


Fig. 1. SEM image of spherical AgNPs and absorption spectra of colloidal solutions: black line (1) - reduction of silver salt, red (2) - PVP (polyvinylpyrrolidone) influence for this solution, green (3) - Turkevich synthesis.

Salts (NaCl, KI) disrupt the protective shield and also causes aggregation of AgNPs in solutions. One drop of 3% PVP (polyvinylpyrrolidone) in H₂O solution stabilizes 2 ml of AgNPs solution for months. Over-concentration of PVP also leads to aggregation. PVP causes small red shift of absorption band of AgNPs (Figure 1, red line). Plasmon resonance band shifts due to changes in dielectric constant of the surrounding environment of metal nanoparticle.

Second synthesis was done using Turkevich method: $4\text{Ag}^+ + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag}^0 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{H}_3 + 3\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{O}_2$ [14]. AgNPs with absorption maximum at 420 nm were obtained. Synthesized AgNPs (35-50 nm in diameter) were stabilized by a protective layer of trisodium citrate (TSC, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), which also acts as reductant (Figure 1, green line). The advantage of this method is that TSC is non-toxic and more environmentally friendly than reducing agents used in other methods [5].

Influence of synthesized AgNPs on optical properties was investigated in solutions of R6G and in thin films of conjugated polymer. Chemical structures of these materials are shown in Figure 2.

All solutions were prepared using deionized water as solvent. Five different solutions were prepared: 10^{-5} M R6G, three solutions of 10^{-5} M R6G with 2.5×10^{-4} M, 5×10^{-4} M, 7.5×10^{-4} M AgNPs and 2×10^{-5} M R6G with 10^{-3} M AgNPs. AgNPs used for solutions were 35-50 nm diameter.

Thin films were prepared as follows. Glasses were cleaned, kept in plasma and silanized using 2% APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) solution in acetone. Then, substrates were covered with colloidal AgNPs solution and kept for about 24h. Finally, half of the glass with AgNPs was cleaned and conjugated polymer was spin-coated on the substrate. Different samples of thin films were prepared: using two types of AgNPs (10-15 nm and 35-50 nm diameter) and various thicknesses (20-150 nm) of conjugated polymer layer.

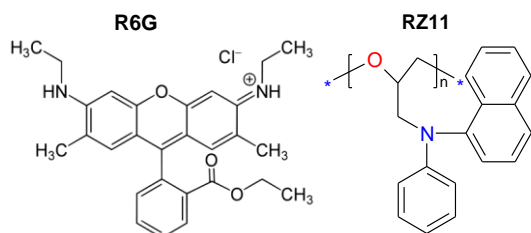


Fig. 2. Chemical structures of highly fluorescent organic dye rhodamine 6G (R6G) and low fluorescent conjugated polymer RZ11.

Solutions and thin films were studied by using SEM imaging, steady-state and time-resolved absorption and fluorescence spectroscopy. UV-visible absorption spectra of all samples were measured with a Jasco V-670 spectrometer. The steady state fluorescence spectra and fluorescence decay kinetics were recorded with the Edinburgh Instruments Fluorescence Spectrometer F900. The picosecond pulsed diode lasers EPL-375 and EPL-470 emitting at 375 nm and 470 nm respectively, were used for excitation of the samples. Fluorescence decay kinetics were measured using Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) method.

Results and Discussion

Silver nanoparticles in solutions

Study of R6G fluorescence changes in solutions due to increased AgNPs concentration was performed. Absorption and fluorescence spectra, and

fluorescence decay kinetics of solutions are shown in Fig. 3 and Fig. 4. It was noticed that fluorescence intensity decreases with the increase of concentration of AgNPs in the solution. Similar experiment was made earlier [15], where authors state that distance dependent energy transfer was the reason of the reduced fluorescence. However, they did not show fluorescence decay kinetics to prove such effect of R6G and AgNPs coupling. In Fig. 4 we see that no changes occur in decay time of R6G fluorescence due to greater NPs concentration. We assume that no energy transfer is observed and that fluorescence decrease is determined by strong light absorption by AgNPs.

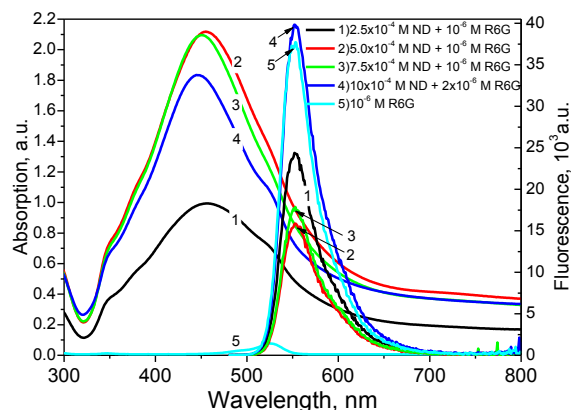


Fig. 3. Absorption and fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm) spectra of R6G solutions with spherical AgNPs (synthesized using Turkevich method).

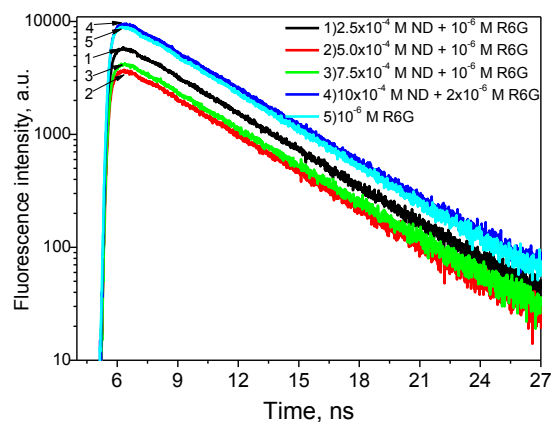


Fig. 4. Fluorescence decay kinetics at 550 nm ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm) of R6G solutions with spherical AgNPs (synthesized using Turkevich method).

Silver nanoparticles in thin films

Investigation of fluorescence changes of RZ11 conjugated polymer due to AgNPs layer in thin films was performed. Fluorescence spectra and fluorescence decay kinetics of thin films are shown in Fig. 5 and Fig. 6. All samples with conjugated polymer showed faster fluorescence decay when AgNPs were covered on glass. Also, most of the samples showed decreased fluorescence intensities due to presence of AgNPs. Only sample with the thickest RZ11 layer and the largest AgNPs shows small fluorescence intensity increase, which may

appear due to thicker polymer layer on rougher side of the glass were AgNPs were covered.

For plasmonic effect of NPs, decreased lifetimes as well as increased fluorescence intensities has to occur. Such increase is caused by enhanced fields around metal NPs and efficient emission of fluorophore ant plasmon complex.

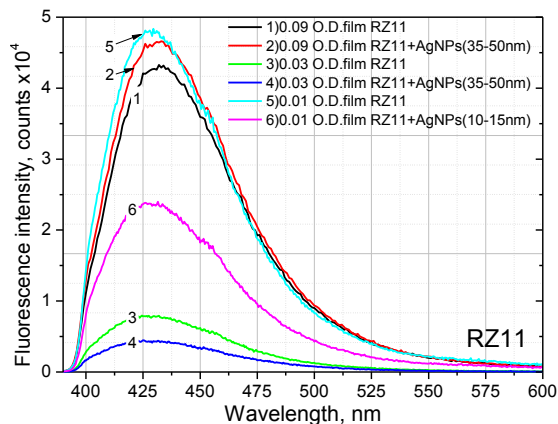


Fig. 5. Fluorescence ($\lambda_{ex}=375$ nm) spectra of RZ11 conjugated polymer thin films with and without AgNPs.

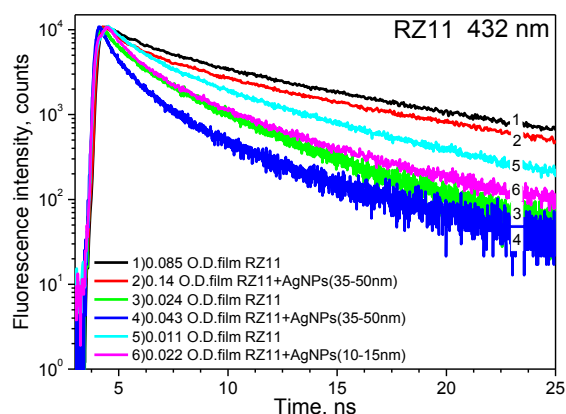


Fig. 6. Fluorescence decay kinetics ($\lambda_{ex}=375$ nm) of RZ11 conjugated polymer thin films with and without AgNPs.

Few other effects may occur due to metal-fluorophore interaction. For example, surface-plasmon coupled emission (SPCE), when intensities and lifetimes using ~ 40 nm thick metal layer are not considerably changed. In this case polarization properties must be studied, because plasmons radiate at defined angle into the sample [17].

Decreased fluorescence intensities and lifetimes may be caused by energy transfer from fluorophore to metal, when distance is small enough. It was noticed that fluorescence decays slower when polymer layer is thicker, because fluorophores located in longer distances from metal are not effected with energy transfer.

Hence, distance and particle size is crucial parameters for fluorescence enhancement. Some researches have demonstrated that small nanoparticles have no effect or quenches fluorescence, while bigger ones – lead to increase [16, 17]. To minimize quenching, distance between

fluorophore and metal nanoparticle has to be increased.

Conclusions

Steady-state absorption spectra showed that R6G causes aggregation in AgNPs solution because of Cl^- ion, which disrupts the borohydride protective layer around NPs when they are synthesized from reduction of silver salt. Turkevich method enables to obtain bigger AgNPs, which are stabilized by a protective layer of trisodium citrate.

It was noticed that PVP, used for stabilization of AgNPs, cause small (~ 5 nm) red shift for all samples due to change in dielectric constant of surrounding environment of metal.

No energy transfer occur in solutions of R6G (10^{-6} M) and AgNPs (2.5×10^{-4} – 7.5×10^{-4} M). Fluorescence intensity decrease in relation to increased AgNPs concentration due to strong laser light absorption by AgNPs.

In thin films with conjugated polymer, AgNPs quench fluorescence because of energy transfer from fluorophore to metal due to short distance. Increased polymer layer thickness leads to slower fluorescence decay because fluorophores in larger distances from AgNPs are not effected with energy transfer. In order to achieve metal enhanced fluorescence, larger distances and bigger NPs may work.

References

- Hsu C. W., Zhen B., Qiu W. et al // Nat. Commun. 2014. V.5. P.3152.
- Tan H., Santbergen R., Smets A. H. M. et al // Nano Lett. 2012. V.12. P.4070.
- Shi W., Ma Z. // Biosens. Bioelectron. 2010. V.26. P.1098.
- Malinsky M. D., Kelly K. L., Schatz G. C. et al // J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. P.1471.
- Wang X., He F., Zhu X. et al // Sci. Rep. 2014. V.4. P.4406.
- Sorokin A. V., Zabolotskii A. A., Pereverzev N. V. et al // J. Phys. Chem. C. 2014. V.118. P.7599–7605.
- Ming T., Chen H., Jiang R. et al // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V.3. P.191.
- Aslan K., Wu M., Lakowicz J. R. et al // J. Am. Chem. Soc. 2007. V.129. 1524.
- Wu W., Liu L., Dai Z. et al // Sci. Rep. 2015. V.5. P.10208.
- Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. // RSC Adv. - 2014. V.4. P.3974.
- Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. // Nanoscale. - 2013. V.5. P.7328.
- Pallavicini P., Taglietti A., Dacarro G. et al // J. Colloid Interface Sci. 2010. V.350. P.110.
- Franckevicius M., Gustainyte A., Kondrotas R. et al // J. Nanopart. Res. 2013. V.967. P.7431.
- Rashid M. U., Bhuiyan K. H., Quayum M. E. // Dhaka Univ. J. Pharm. Sci. 2013. V.12. P.29.
- Shemeena Basheer N., Rajesh Kumar B., Kurian // J. Lumin. 2013. V.137. P.225.
- Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V. // J. Phys. Chem. C. 2012. V.116. P.10723.
- Lakowicz J. R., Ray K., Chowdhury M. et al // Analyst. 2008. V.133. P.1308.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА

К.В. Алсараева, В.Е. Громов, С.В. Коновалов

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия,

gromov@physics.sibsiu.ru alsaraeva_kv@physics.sibsiu.ru, konovalov@physics.sibsiu.ru

Сплавы алюминия с кремнием, обладая высокими удельными механическими свойствами, являются хрупким, трудно деформируемым материалом. Для расширения областей применения этих сплавов в промышленности необходимо существенно улучшить их структуру и повысить пластические свойства. Осуществлена обработка силумина эвтектического состава высокоинтенсивным импульсным электронным пучком и выявлено кратное увеличение усталостной долговечности материала. Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования структуры модифицированного слоя и поверхности разрушения силумина, подвергнутого многоцикловым усталостным испытаниям до разрушения. Анализ структуры поверхностного слоя позволил выявить источники зарождения субмикротрещин. Выявлено, что наиболее опасными концентраторами напряжений являются крупные пластины кремния, расположенные на поверхности и в приповерхностных слоях. Выявлены и проанализированы факторы, ответственные за увеличение его усталостной долговечности.

Введение

Одной из наиболее часто встречающихся причин выхода из строя оборудования, механизмов, машин и сооружений является усталостное разрушение деталей. Поэтому проблема предотвращения усталостных разрушений ответственных деталей и, соответственно, увеличения срока их службы является достаточно актуальной. Существенное влияние на усталостную долговечность материалов, в том числе и силумина, оказывает состояние поверхностного слоя, так как усталостные трещины, как известно, зарождаются именно в приповерхностном слое детали [1].

Применение методов поверхностного упрочнения приводит в ряде случаев к значительному повышению пределов выносливости (в 2–3 раза и более), что связано с удалением микронеровностей от механической обработки, формированием в поверхностном слое упрочненной детали сжимающих остаточных напряжений, диспергированием структуры матрицы и включений вторых фаз [2]. Эффективным методом указанной модификации и, как следствие, повышения усталостного ресурса [3, 4] является обработка поверхности материала высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия, позволяющая изменять структуру поверхностного слоя толщиной в десятки микрометров.

Целью настоящей работы являлось исследование структурно-фазовых состояний поверхностного слоя силумина АК12, модифицированного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия и подвергнутого последующим многоцикловым усталостным испытаниям до разрушения.

Усталостные испытания, как и в [3, 4], проводили на специальной установке по схеме циклического асимметричного консольного изгиба. Образцы облучались высокоинтенсивным электронным пучком на установке «СОЛО» при следующих параметрах: энергия электронов 16 кэВ; частота следования импульсов 0.3 с^{-1} ; длительность импульса пучка электронов 50 мкс и 150 мкс; плотность энергии пучка электронов $10\text{--}25 \text{ Дж/см}^2$; количество импульсов воздействия 1, 3,

5. Облучали лицевую поверхность образцов, т.е. поверхность образца, находящуюся над надрезом, имитирующим трещину. На каждый режим облучения испытывали не менее 5 образцов.

Результаты исследования

Проведенные усталостные испытания образцов силумина выявили немонотонную зависимость количества циклов до разрушения от режима облучения высокоинтенсивным импульсным электронным пучком (рис. 1). Наибольшее увеличение усталостной долговечности (~3.5 раза) обеспечивал режим облучения № 4 с параметрами: $E_s=20 \text{ Дж/см}^2$; длительность импульса воздействия 150 мкс; число импульсов – 5.

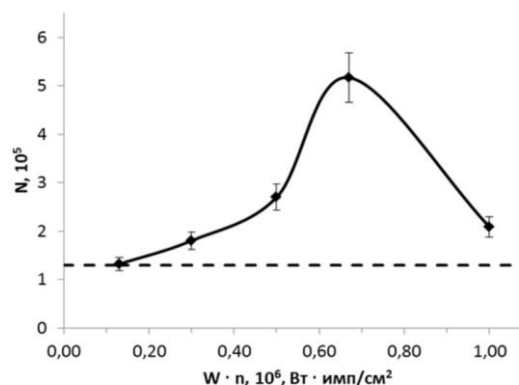


Рис. 1. Зависимость среднего числа циклов до разрушения N от произведения плотности мощности W_s на количество импульсов воздействия пучка электронов n . Пунктирной линией указаны значения усталостной долговечности исходного материала.

Структура эвтектического силумина в исходном состоянии содержит алюмо-кремниевую эвтектику, в которой частицы кремния располагаются хаотически и имеют преимущественно пластинчатую форму с размерами от единиц до десятков микрометров. Проанализируем структуру образцов, облученных в режимах, приводящих к незначительному (режим № 2: 15 Дж/см^2 ; 150 мкс;

3 имп.) и существенному (режим № 4: 20 Дж/см²; 150 мкс; 5 имп.) увеличению усталостной долговечности после усталостных испытаний (рис. 2).

Обработка поверхности силумина высокоинтенсивным импульсным электронным пучком (режим № 2) приводит лишь к частичному оплавлению включений избыточного кремния (рис. 2а) и сопровождается формированием в поверхностном слое микропор и микротрещин, ослабляющих материал. Пластины кремния являются концентраторами напряжений, и в результате усталостные испытания приводят к разрушению пластин и формированию протяженных микротрещин, ослабляющих материал (рис. 2б). Это является определяющим фактором, способствующим незначительному повышению (см. рис. 1) усталостной долговечности материала.

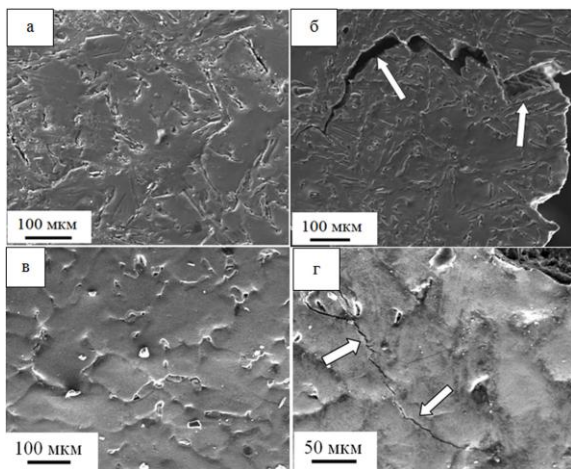


Рис. 2. Структура поверхности силумина, обработанного электронным пучком по режимам № 2 (а, б) и № 4 (в, г); Стрелками на (б) и (г) указана трещины, сформировавшиеся при усталостных испытаниях.

После облучения образцов силумина по режиму № 4 (рис. 2в, г) концентраторы напряжений, способные являться источниками разрушения образца, на кромке излома не обнаруживаются. Трещины, параллельные поверхности разрушения, располагаются на некотором удалении от нее (рис. 2г). Это, очевидно, указывает на то, что концентратор, явившийся причиной разрушения образца, располагался под поверхностью, по всей видимости, на границе раздела жидкой и твердой фаз. Отчетливо видно измельчение структуры данного образца по сравнению с предыдущим. При облучении поверхности силумина электронным пучком по данному режиму плавится поверхностный слой толщиной не менее 20 мкм. Высокоскоростная кристаллизация приводит к формированию структуры, размеры кристаллитов которой изменяются в пределах от 250 нм до 100 нм. Очевидно, формирование подобной наноразмерной структуры и является определяющей причиной, способствующей многократному увеличению усталостной долговечности силумина.

На поверхности разрушения выявляются три характерные зоны — зона усталостного роста трещины, зона долома и разделяющая их зона

ускоренного роста трещины [5]. Характерное изображение поверхности разрушения образцов силумина, разрушенных после облучения по режимам № 2 и № 4, представлено на рис. 3. Ширина зоны усталостного роста трещины [5] в исследуемых образцах силумина зависит от режима облучения материала электронным пучком. Выполненные исследования показали, что толщина зоны усталостного роста трещины в образце, разрушенном после облучения по режиму № 2, составляет 0,96 мм, а в образце, разрушенном после облучения по режиму № 4 — 3,45 мм. Ширину зоны усталостного роста трещины приравнивают к критической длине трещины. Следовательно, при оптимальном режиме облучения поверхности силумина пучком электронов удается увеличить критическую длину трещины более чем в три раза, увеличивая тем самым ресурс работоспособности материала.

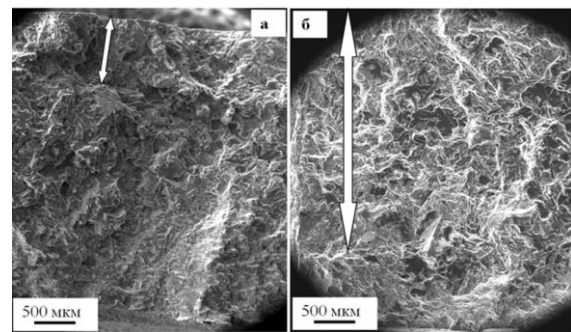


Рис. 3. Структура поверхности разрушения образцов силумина, подвергнутых облучению электронным пучком; а – режим облучения №2; б – режим облучения №4. Стрелками указана зона усталостного роста трещины.

По величине отношения площади чисто усталостной зоны к площади зоны, занятой доломом, можно ориентировочно судить о значении коэффициента безопасности данного материала [1]: чем меньше это отношение, тем ниже коэффициент безопасности при одной и той же величине нагрузки усталостных испытаний. Анализ фрактотграмм исследуемого материала показал, что значение данного коэффициента изменяется от 0.24 (режим № 2) до 0.86 (режим № 4). Следовательно, облучение силумина при оптимальном режиме существенно повышает коэффициент безопасности эксплуатации материала.

К важным признакам усталостной зоны разрушения материала относятся усталостные бороздки [6], которые являются следом перемещающейся трещины на один шаг за каждый цикл нагружения (рис. 4). При прочих равных условиях, связанных с организацией эксперимента усталостного нагружения, расстояние между бороздками будет определяться способностью материала сопротивляться распространению усталостной трещины: чем меньше расстояние между бороздками, тем большей сопротивляемостью распространению трещины обладает материал. Проведенные исследования показали, что среднее расстояние между усталостными бороздками в образце силумина, разрушенном после облучения

по режиму № 2 в среднем равно 0.95 мкм, а в образце, разрушенном после облучения по режиму № 4 – 0.28 мкм. Следовательно, шаг трещины за один цикл усталостного нагружения в образце силумина, обработанном по оптимальному режиму, в 3.5 раза меньше, следовательно, данный образец обладает более высокой сопротивляемостью распространению усталостной трещины.

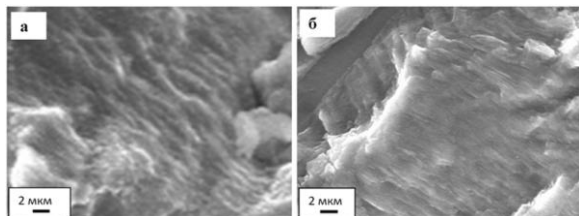


Рис. 4. Усталостные бороздки, формирующиеся в силумине в результате усталостного разрушения; а, б – образцы, разрушенные после облучения по режимам №2 и №4 соответственно.

Заключение

Таким образом, анализ поверхности силумина, облученного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, показал, что высокоскоростное плавление и последующая кристаллизация поверхностного слоя с образованием структуры ячеистого типа с распределенными по границам ячеек прослойками избыточного кремния позволяет повысить усталостную долговечность эвтектического силумина в среднем более чем в 3.5

раза по отношению к исходному состоянию. Основными причинами увеличения усталостной долговечности силумина являются: формирование субмикро- и наноразмерной структуры, значительное увеличение критической длины трещины, повышение коэффициента безопасности, снижение среднего расстояния между усталостными бороздками.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (проект МД-2920.2015.8) и государственного задания № 3.1496.2014/К.

Список литературы

1. Фрактография и атлас фрактограмм / Под ред. Дж. Феллоуза. М.: Металлургия, 1982. 490 с.
2. Гиржон В.В., Танцюра И.В., Волчок И.П., Широкобокова Н.В. // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 1. С. 50-54.
3. Иванов Ю.Ф., Алсараева К.В., Громов В.Е., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Ткаченко А.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т 11. №3. С. 281-284.
4. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Гришунин В.А., Райков С.В., Коновалов С.В. // Успехи физики металлов. 2013. Т 14. № 1. С. 67 – 80.
5. Иванова В.С., Шаняевский А.А. Количественная фрактография. Усталостное разрушение. Челябинск: Металлургия, 1988. 400 с.
6. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов. М.: Наука, 2002. 248 с.

INFLUENCE OF ELECTRON-BEAM TREATMENT ON THE FATIGUE LIFE OF Al-Si ALLOY

K.V. Alsaraeva, V.E. Gromov, S.V. Kononov

¹⁾ Siberian State Industrial University, Kirov str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia,
gromov@physics.sibsiu.ru, alsaraeva_kv@physics.sibsiu.ru, kononov@physics.sibsiu.ru

Surface modification of Al-Si alloy by high intensity pulsed electron beam has been done and the multicycle fatigue tests have been carried out. The aim of this work is to analyze the regularities of structure modification of Al-Si alloy by high-intensity pulsed electron beam, to identify the mechanisms responsible for Al-Si alloy failure subjected to multicycle fatigue tests. Investigations of structure and surface modified layer destruction of Al-Si alloy subjected to high-cycle fatigue tests to fracture have been carried out by methods of scanning electron microscopy.

The fatigue tests carried out by us have revealed a wide set of results and essentially depend on both the specimen structure and regime of its irradiation. On the irradiation surface of specimen showing the maximum fatigue life in tests the homogeneous structure of the grain (cellular) type (the grains size of the eutectic ranges from 30 to 50 μm) is formed. Grains are separated by silicon interlayers the transverse sizes of which do not exceed 20 μm. In Al-Si alloy surface irradiation by the electron beam according to the regime 20 J · cm⁻²; 150 μs; 5 pulses the surface layer not less than 20 μm thick melts. High-speed crystallization results in the formation of structure the crystallite sizes of which vary from 100 nm to 250 nm. Stress concentrators that can be sources of specimen failure are not detected on the edge of the fracture. The cracks parallel to the fracture surface are located at some distance from it. It indicates that the concentrator being the cause of the specimen failure was located under the surface, most probably, on the interface of the liquid and solid phases.

The analysis of Al-Si alloy surface irradiated by high-intensity pulsed electron beam has shown that high-speed melting and subsequent surface layer crystallization with the formation of a cellular type structure with distributed interlayers of redundant silicon along the cell boundaries, make possible to increase fatigue life of Al-Si alloy on average by more than 3.5 times relative to the initial state.

The factors responsible for the increase of fatigue life of Al-19.4Si alloy have been revealed and analyzed. It has been shown that the main reasons for Al-Si alloy fatigue life increase are: the formation of submicro- and nanosize structure, the considerable increase of the critical crack length, the safety coefficient, and the reduction of average distance between fatigue striations (cracks for cycle loading).

МОДИФИКАЦИЯ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЯМОЗОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Р.И. Баталов¹⁾, Р.М. Баязитов¹⁾, Г.Д. Ивлев²⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029, Россия, batalov@kfti.knc.ru

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

Проведен обзор современного состояния, а также работ авторов по созданию напряженных и сильно легированных слоев Ge на различных подложках для кремниевой оптоэлектроники. Показана возможность модификации зонной структуры германия путем введения растягивающей деформации и донорной примеси с высокой концентрацией с целью получения прямозонной люминесценции при комнатной температуре, а также лазерной генерации при оптической и электрической накачке. Приведены результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств пленок Ge, осажденных ионно-лучевым распылением на подложки кремния, кварца и сапфира, и подвергнутых импульсному лазерному отжигу (ИЛО). Показано, что ИЛО аморфных пленок Ge в жидкофазном режиме приводит к их кристаллизации, сопровождающейся введением сильной растягивающей деформации (до 1%), созданием сильно легированных слоев Ge:Sb ($N_b = 5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) с интенсивной фотолюминесценцией при 300 К.

Введение

Объемный германий (Ge) является непрямозонным полупроводником, поскольку в его зонной структуре непрямая L -долина имеет меньшую ширину оптической щели ($\Delta E_L = E_g = 0.664 \text{ эВ}$), по сравнению с прямой Γ -долиной ($\Delta E_T = 0.8 \text{ эВ}$). В работах последних 10 лет было показано, что разница в энергиях (0.136 эВ) может быть уменьшена за счет введения в пленку Ge растягивающей деформации (0.2-0.3%), обусловленной различием в коэффициентах теплового расширения пленки Ge и подложки Si. Также при легировании пленки Ge донорной примесью (P, As, Sb) с высокой концентрацией ($> 10^{19} \text{ см}^{-3}$) возможен заброс электронов из заполненной непрямой L -долины в прямую Γ -долину и их дальнейшая излучательная рекомбинация с дырками из валентной зоны [1].

К настоящему времени методами газофазного осаждения и молекулярно-лучевой эпитаксии *in situ* легированием получены эпитаксиальные пленки Ge на подложках Si, с величиной деформации до 0.3% и уровнем легирования до 10^{20} см^{-3} . Такие гетероструктуры Ge/Si показывают прямозонную фото- и электролюминесценцию в ближней ИК-области (1.5-1.6 мкм) [1]. Отличительными особенностями люминесценции пленок Ge является рост интегральной интенсивности излучения с ростом уровня легирования и с температурой. Большим достижением, демонстрирующим перспективу пленок Ge для оптоэлектроники, является получение лазерной генерации при оптической и электрической накачке [2, 3]. Тем не менее остаются вопросы, связанные с повышением квантовой эффективности излучения гетероструктур Ge/Si, а также ростом пленок Ge на других подложках (кварц, сапфир), широко применяемых в микро- и оптоэлектронике. Также актуальной задачей микроэлектроники является получение сильно легированных ($> 10^{20} \text{ см}^{-3}$) примесями n -типа (P, As, Sb) пленок Ge [4].

С целью создания напряженных и сильно легированных пленок Ge нами была предложена методика ионного распыления мишени Sb/Ge на различные подложки (Si, SiO₂, Al₂O₃) с после-

дующим импульсным лазерным отжигом (ИЛО) осажденных пленок в жидкофазном режиме. Изучена динамика отражения пленок в зависимости от их толщины, типа подложки и плотности энергии импульса [5]. Данная методика позволяет получать поликристаллические пленки Ge с различной степенью растягивающей деформации ($\epsilon = 0.5-1 \%$) [6], высоким уровнем легирования примесью сурьмы ($\sim 1 \text{ ат.}\%$) и электрической активации примеси (до 100%).

Эксперимент

В качестве подложек использовались монокристаллы Si и Al₂O₃, а также пластины плавленого кварца (SiO₂) с двухсторонней полировкой. Выбор подложек обусловлен их различными теплофизическими и оптическими свойствами. Осаждение пленок Ge проводилось в вакууме (2×10^{-4} Торр) путем распыления мишени Sb/Ge низкоэнергетичным ($E = 1.3 \text{ кэВ}$) пучком ионов He⁺ при плотности тока $j = 150 \text{ мкА/см}^2$. В процессе осаждения держатель подложки вращался (2 мин^{-1}) для улучшения однородности пленки по толщине. Толщина пленок Ge составляла 200-600 нм. Для кристаллизации аморфных пленок Ge применялся ИЛО излучением рубинового лазера ($\lambda = 0.69 \text{ мкм}$, $\tau = 70 \text{ нс}$, $W = 0.2-1.4 \text{ Дж/см}^2$). Для структурной и оптической характеристики пленок применялись методы атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции в скользящих лучах (РДСЛ), комбинационного (Рамановского) рассеяния света (КРС), оптической спектроскопии и фотолюминесценции (ФЛ). Распределение примеси Sb по глубине пленки изучалось методом время-пролетной вторичной ионной масс-спектропии (ВП-ВИМС). Электрофизические свойства пленок Ge исследовались путем измерения типа проводимости методом термо-ЭДС, слоевого сопротивления и концентрации носителей методом Ван-дер-Пау.

Результаты и их обсуждение

После осаждения был изучен атомный состав образцов Ge:Sb/Si методом электронного микроанализа. Энергия электронного пучка $E=10$ кэВ соответствовала глубине зондирования $d\sim 500$ нм. Анализ показал наличие Ge и Si с близким содержанием (~ 50 ат.%), а также высокое содержание Sb (~ 1 ат.%). Морфология поверхности пленок Ge изучалась методами АСМ и СЭМ. По данным АСМ исходная поверхность аморфных пленок Ge была гладкой и неструктурированной, а ее среднеквадратичная шероховатость (RMS) была ~ 1 нм. В результате ИЛО с плотностью энергии $W=0.2-0.6$ Дж/см², соответствующей частичному плавлению пленки Ge ($T_{\text{плав}}=690^\circ\text{C}$), наблюдалось образование ячеистой структуры с развитым микрорельефом поверхности (рис. 1). Размер ячеек составлял ~ 1 мкм, а параметр RMS - 3-10 нм. В случае ИЛО с повышенной плотностью энергии ($W=0.8-1.2$ Дж/см²), соответствующей полному плавлению пленки Ge, структура пленки становилась островковой с размерами 50-500 нм. Образование островковой структуры происходит при достижении полного плавления пленки Ge и разрыве расплава на отдельные капли с последующим отверждением при отсутствии смачивания с подложкой (Al_2O_3 и SiO_2).

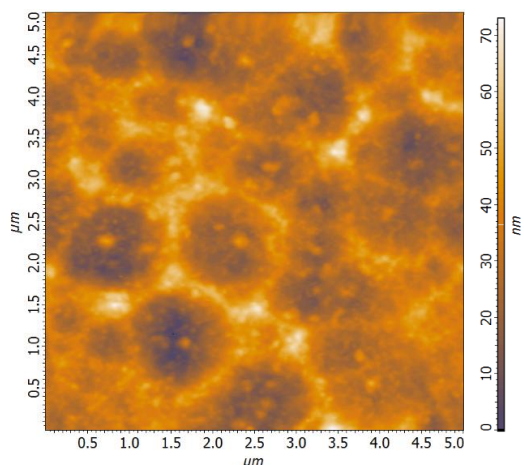


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образца Ge/ Al_2O_3 после ИЛО с $W = 0.6$ Дж/см². RMS = 8.3 нм.

По данным метода РДСЛ исходная пленка Ge была аморфной. Термический отжиг (400°C , 30 мин) приводил к образованию поликристаллической пленки с величиной растяжения $\epsilon=0.26\%$. Лазерная обработка также сопровождалась кристаллизацией, однако приводила к значительно большему растяжению пленки ($\epsilon=0.8\%$), вызванному быстрым плавлением и затверждением. Метод КРС также подтверждал кристаллизацию Ge при ИЛО (рис. 2). Оценка растягивающей деформации в пленке по сдвигу линии относительно объемного монокристалла Ge (300 см^{-1}) давала величину $\epsilon=0.7\%$ для подложек Si и Al_2O_3 и 0.96% для SiO_2 . Наибольшая величина растяжения Ge на кварцевой подложке связана с ее наименьшим коэффициентом линейного теплового расширения среди всех подложек.

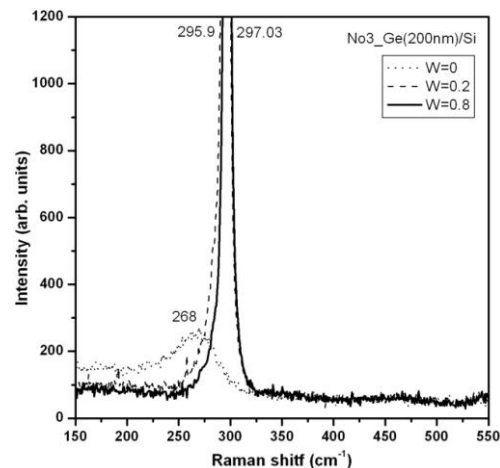


Рис. 2. Спектры КРС образца Ge/Si после осаждения ($W=0$) и после ИЛО с плотностью энергии $W=0.2$ и 0.8 Дж/см².

С использованием метода ВП-ВИМС с высоким глубинным разрешением было изучено распределение по глубине атомов Ge, Si и Sb путем послыонного ионного травления. Измерения показали однородное распределение атомов Ge и Sb в пределах осажденной пленки толщиной 180-200 нм (рис. 3). Атомная концентрация Sb в пленке $N(\text{Sb})=(5-6)\times 10^{20}\text{ см}^{-3}$, что соответствует 1 ат.% по отношению к Ge. Это согласуется с данными электронного микроанализа. Примечательно, что профиль атомов Sb после осаждения имеет четкую периодичность (~ 5 нм), связанную с неравномерным размещением таблеток Sb на мишени Ge и с вращением подложки во время осаждения. После ИЛО периодичность Sb исчезает, а атомы Si проникают в пленку Ge на глубину до 40 нм. Это связано с быстрой диффузией атомов Sb и Si в расплаве Ge. Оценка коэффициента диффузии за время существования расплава Ge ($t = 180$ нс) [5] дает величину $D \sim 10^{-4}\text{ см}^2/\text{с}$.

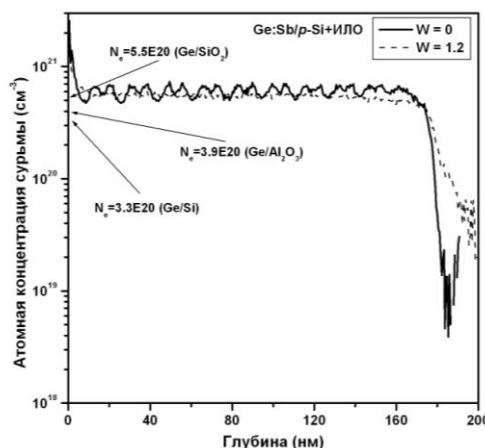


Рис. 3. Глубинные профили атомов Sb в пленке Ge на подложке Si до и после ИЛО с плотностью энергии 1.2 Дж/см². Стрелки указывают на значения концентрации носителей в пленках Ge на подложках Si, SiO_2 и Al_2O_3 .

Слоевое сопротивление пленок в исходном аморфном состоянии на изолирующих подложках составляет 60-70 кОм/□. В результате ИЛО в режиме полного плавления пленки величина ρ_s рез-

ко падала до 50 Ом/□. Наименьшие значения ρ_s были получены на подложке кварца. Концентрация носителей тока в пленках Ge:Sb на всех подложках измерялась методом эффекта Холла в магнитном поле $B = 0.35$ Тл. Уровень концентрации носителей (N_e) в пленках Ge на различных подложках приведен на рис. 3. Видно, что в случае подложки кварца величина N_e (5.5×10^{20} см⁻³), равная концентрации активированной донорной примеси, сравнима с атомарной концентрацией атомов Sb в пленке Ge (~ 100 % электрическая активация Sb) и больше чем в 50 раз превышает равновесную растворимость Sb в Ge ($\sim 1 \times 10^{19}$ см⁻³). Такой результат существенно превышает значения, приведенные в литературе для ИЛО имплантированных монокристаллов Ge [4]. Повышенный уровень активации примеси Sb на кварце, по-видимому, связан с меньшим оттоком тепла в подложку и повышенной длительностью фаз плавления и кристаллизации. Это повышает вероятность атомам примеси занять электрически активную (узельную) позицию в решетке Ge по мере движения фронта кристаллизации к поверхности пленки.

Измерения пленок Ge на пропускание и отражение также подтвердили аморфную природу пленки после осаждения и ее кристаллизацию в результате ИЛО. Измерения ФЛ пленок Ge:Sb при 300 К показали наличие интенсивного сигнала с максимумом при 1630 нм (0.76 эВ) только на подложке кварца (рис. 4). Данный факт коррелирует с данными Рамановской спектроскопии и Холловских измерений и отражает наибольший уровень растяжения (до 1 %) и максимальной концентрации электронов (5.5×10^{20} см⁻³), достигнутый на подложке кварца. Природа интенсивной полосы ФЛ связана с прямыми межзонными переходами из Γ -долины, уровень энергии которой смещен на 40 мэВ относительно объемного кристалла Ge (0.8 эВ), вследствие растяжения пленки Ge и ее сильного легирования примесью Sb. Необходимо отметить, что достижение интенсивной ФЛ на сильно легированных поликристаллических пленках Ge на кварце получено впервые.

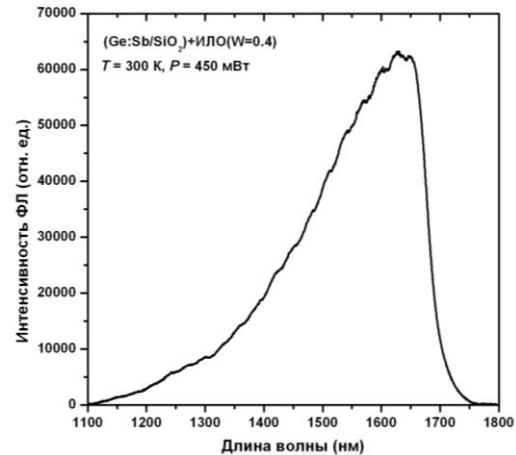


Рис. 4. Спектр ФЛ пленки Ge:Sb на подложке SiO₂ после ИЛО с плотностью энергии 0.4 Дж/см².

Заключение

Проведен анализ последних работ по созданию напряженных и сильно легированных слоев Ge для оптоэлектроники. Описана методика получения таких слоев, включающая ионно-лучевое распыление пленок Ge:Sb на подложки кремния, сапфира и кварца и их кристаллизацию импульсным лазерным излучением. Установлены оптимальные параметры осаждения и отжига, которые приводят к образованию напряженных (0.5-1 %) сильнолегированных (до 5×10^{20} см⁻³) поликристаллических пленок Ge, излучающих при 300 К на длине волны 1.65 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-02-00348.

Список литературы

1. Liu J., Kimerling L.C., Michel J. // *Semicond. Sci. Technol.* 2012. V. 27. P.094006.
2. Liu J., Sun X., Camacho-Aguilera R. et al. // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. P.679.
3. Camacho-Aguilera R.E., Cai Y., Patel N. et al. // *Opt. Express.* 2012. V. 20. P.11316.
4. Shayesteh M., O'Connell D., Gity F. et al. // *IEEE Trans. Elect. Dev.* 2014. V. 61. P.4047.
5. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. // *ЖТФ.* 2015. Т. 85. № 3. С.89-95.
6. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. // *ФТП.* 2015. Т. 49. № 6. С.746-752.

MODIFICATION OF GERMANIUM BAND STRUCTURE FOR OBTAINING DIRECT GAP LUMINESCENCE: STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES

Rafael Batalov¹, Rustem Bayazitov¹, Gennadii Ivlev²

¹Kazan Physical-Technical Institute of RAS,

Sibirsky trakt, 10/7, Kazan, 420029, Russia, batalov@kfti.knc.ru

²Belarussian State University, pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, 220030, Belarus

The present article reviews the current status and our progress on creation of tensile strained and highly doped Ge layers on different substrates for Si-based optoelectronics. It shows Ge bandgap structure modification by introducing tensile strain and donor impurity of high concentration in order to obtain direct band luminescence at room temperature and laser generation under the optical and electrical pumping. The results of investigation on structural, optical and electrical properties of Ge films deposited on different substrates and subjected to pulsed laser annealing (PLA) are given. It is shown that PLA of amorphous Ge films in liquid-phase regime leads to its crystallization accompanied by introducing of high tensile strain (up to 1%), creation of highly doped Ge:Sb layers with high electron concentration (5×10^{20} cm⁻³) and intense photoluminescence at 300 K.

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К n^+ - n СТРУКТУРАМ КРЕМНИЯ

А.Е. Беляев¹⁾, Н.С. Болтовец²⁾, А.В. Саченко¹⁾, П.Н. Романец¹⁾, Р.В. Конакова¹⁾, Я.Я. Кудрик¹⁾,
Т.В. Коростинская²⁾, А.О. Виноградов¹⁾, В.С. Слепокуров¹⁾, А.Б. Атаубаева¹⁾, В.А. Пилипенко³⁾,
Т.В. Петлицкая³⁾, В.А. Солoduха⁴⁾, А.А. Ходин⁵⁾

¹⁾Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
пр. Науки 41, Киев, 03028, Украина, kонаkova@isp.kiev.ua

²⁾Государственное предприятие НИИ «Орион»,

ул. Эжена Потье 8а, Киев, 03057, Украина, bms@i.kiev.ua

³⁾Государственный центр «Белмикрoанализ» ФНТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»,
ул. Корженевского 12, Минск, 220108, Беларусь

⁴⁾ОАО «Интеграл», ул. Казинца И.П., 121А, Минск, 220108, Республика Беларусь

⁵⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,

пр. Независимости 68, Минск, 220072, Беларусь

В диапазоне температур 120-380 К в вертикальной геометрии измерены температурные зависимости удельного контактного сопротивления $\rho_c(T)$ омических контактов $Au-Ti-Pd_2Si-n^+-n-Si$ со ступенькой легирования, изготовленной диффузией или ионным легированием. Установлено, что в образцах обоих типов ρ_c во всем измеренном интервале температур растет по закону, близкому к квадратичному. Экспериментальные зависимости $\rho_c(T)$ описаны теоретически в предположении, что между сильнолегированным n^+ -слоем и подложкой существует тонкий высокоомный слой Si .

Введение

Современные научные представления об омических контактах базируются на теории контакта металл-полупроводник, предложенной Шоттки и Бардиным, развитой в работах Зи, Родерика, Стрихи. В случае полупроводника n -типа рассматривается низкобарьерный контакт Шоттки с работой выхода электронов из металла меньшей, чем работа выхода электронов из полупроводника, а вольтамперная характеристика (ВАХ) такого контакта линейная и симметричная. При этом удельное контактное сопротивление ρ_c уменьшается с ростом температуры для термоэлектронного и термополевого механизмов токопереноса в контакте и не зависит от температуры для туннельного.

Однако в последние годы появились экспериментальные работы по исследованию омических контактов, в которых наблюдается увеличение ρ_c с ростом температуры, не описываемое известными теоретическими моделями.

Авторами данной работы была предложена и экспериментально подтверждена модель формирования омического контакта, объясняющая рост ρ_c с увеличением температуры в омических контактах к монокристаллическому n^+ - Si с уровнем легирования кремния $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ путем прохождения тока через металлические шунты, совмещенные с дислокациями, у торцов которых (шунтов) возникает обогащающий изгиб зон. В этом случае реализуется принципиально небарьерный механизм токопереноса [1]. Природа дислокаций, возникающих в приконтактной области, чаще всего связывается с релаксацией механических напряжений в контакте. Например, как это было показано в сплавных контактах в работах Гольдберга с соавторами [2], или в омических контактах к тринитридным гетероструктурам, выращенным на чужеродных подложках [3]. Плотность ростовых

дислокаций в таких гетероструктурах составляет $10^7 - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ для разных типов гетероструктур. Плотность дислокаций в сплавных контактах к Si и соединениям $A^3B^5 \sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Как известно, в современных полупроводниковых приборах омический контакт создается к специально подлегированному n^+ -слою (или p^+ -слою), к так называемой ступеньке легирования. Генерация структурных дефектов в этом слое в зависимости от уровня легирования и их роль в формировании и свойствах омических контактов до последнего времени подробно не изучалась. В то же время знание зависимости $\rho_c(T)$ для приборов, рабочие температуры которых превышают 300 К, является необходимым. Это связано с тем, что увеличение ρ_c приводит к ухудшению их параметров, например, снижает эффективность и добротность СВЧ диодов [4]. Поэтому как экспериментальное, так и теоретическое исследование зависимости $\rho_c(T)$ в омических контактах с высокой степенью вырождения в n^+ слое и специфической структурных дефектов в приконтактном слое представляется актуальным. Поскольку электрофизические, структурные и механические свойства кремния хорошо изучены, и он до сих пор является основным полупроводниковым материалом электронной промышленности, то именно омические контакты со ступенькой легирования в кремнии выбраны нами в качестве модельных для исследования особенностей температурной зависимости ρ_c .

Эксперимент

и модельные представления

Удельное контактное сопротивление омических контактов $Au(150 \text{ нм})-Ti(60 \text{ нм})-Pd(20 \text{ нм})-n^+-n-Si$ измерялось в вертикальной геометрии на тестовых структурах в диапазоне температур 120-380 К. Ступенька легирования создавалась диф-

фузией или имплантацией фосфора на глубину ~ 0.06-0.07 мкм с поверхностной концентрацией ~ 10^{20} см⁻³. Диффузия проводилась при T=900 °C в течение 6 минут. Имплантация осуществлялась на установке «Везувий-5», доза 10^3 мкК/см², энергия 60 кэВ, послеимплантационный отжиг – при T=850 °C, 30 минут.

В качестве исходного материала использованы пластины монокристаллического бездислокационного кремния КЭФ(100) с $\rho \sim 7.5$ Ом·см, толщиной ~400 мкм. Контактная металлизация создавалась вакуумным напылением металлов в одном технологическом цикле на подогретую до 350 °C подложку. Омический контакт на основе Pd₂Si формировался непосредственно в процессе напыления, без дополнительного отжига [5].

Температурные зависимости ρ_c , измеренные на образцах с диффузионной и имплантационной ступеньками легирования, приведены на рис. 1. Видно, что для обоих образцов наблюдается растущая с увеличением температуры измерений величина ρ_c .

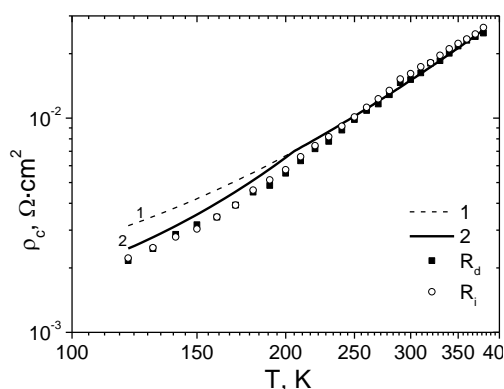


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости удельного контактного сопротивления омических контактов Au-Ti-Pd₂Si -n⁺-n-Si со ступенькой легирования, изготовленной диффузией (R_d) или ионным легированием (R_i).

Для объяснения такой зависимости $\rho_c(T)$ нами был произведен аналитический расчет зависимости удельного контактного сопротивления $\rho_c(T)$ для омических контактов со ступенькой легирования на основе Si для предельного случая, когда в узком приконтактном слое полупроводник сильно вырожден, а также имеет место сильно выраженная немонотонность зависимости электрохимического потенциала $\varphi(x)$ от координаты x , направленной вглубь полупроводника. В этом случае удельное контактное сопротивление ρ_c может быть представлено суммой

$$\rho_c = \rho_{c1} + \rho_{c2}, \quad (1)$$

где ρ_{c1} - удельное контактное сопротивление, связанное с прохождением электронов через барьер на границе сильно легированного полупроводника и металла, а

$$\rho_{c2} = \frac{kN_c}{qA^*Tn_2} \left(1 + \frac{L_D A^* T}{k\mu_n N_c} \right) \quad (2)$$

- эффективное удельное контактное сопротивление слабо легированной области. Здесь q - заряд электрона, k - постоянная Больцмана, A^* - эффективная постоянная Ричардсона, μ_n - подвижность электронов в слабо легированной области, N_c - плотность состояний в зоне проводимости, T - температура, $L_D = (\epsilon_0 \epsilon_s k T / 2 q^2 n_2)^{0.5}$ - дебаевская длина экранирования для слабо легированной области, n_2 - концентрация электронов в слабо легированной области, ϵ_0 и ϵ_s - диэлектрические константы в вакууме и полупроводнике соответственно.

Выражение (2) получено с учетом результатов работ [6] и [7], т.е. в нем учтены диффузионные и эмиссионные слагаемые в токе, протекающем через слабо легированную область Si. Если выполнено неравенство $\rho_{c2} > \rho_{c1}$, контакт будет чисто омическим, а зависимости удельного контактного сопротивления от температуры – растущими. В этом случае в слабо легированной области изгиб зон не истощающий, а обогащающий, и поэтому все напряжение, приложенное к контакту, будет падать на нейтральном объеме, что и обеспечит омичность контакта.

Величина подвижности электронов μ_n в области слабого легирования рассчитывалась с учетом рассеяния на заряженных примесях, а также междолинных и акустических фононах [8].

Анализ полученных результатов

Остановимся далее на рассмотрении температурной зависимости сопротивления ρ_{c2} . Как показывает анализ, величина удельного контактного сопротивления зависит от температуры степенным образом, т.е., $\rho_{c2}(T) \sim T^n$. В зависимости от значения концентрации электронов в слабо легированной области величина n изменяется в широких пределах (от 2 при $n_2 \sim 10^{13}$ см⁻³ до 0.5 при $n_2 \geq 10^{17}$ см⁻³).

Как видно из рисунка, экспериментальные зависимости $\rho_c(T)$ для обоих случаев почти совпадают. Теоретическая кривая 1 была получена с использованием формулы (2) при $n_2 = 2.1 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Отметим, что согласие между теорией и экспериментом достаточно хорошее. Оно может быть еще улучшено, если учесть, что при низких температурах наилучшее согласие теории и эксперимента наблюдается, если положить величину n_2 равной $2.6 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Комбинируя приведенные выше значения n_2 , получаем теоретическую кривую 2.

Главный вопрос заключается в том, что необходимо объяснить резкое уменьшение концентрации электронов (практически на два порядка по сравнению с концентрацией электронов в под-

ложке). Предлагаемое объяснение заключается в учете того, что вследствие релаксации механических напряжений на границе сильно легированных слоев и подложки возникают протяженные дефекты с достаточно высокими значениями концентрации глубоких уровней акцепторной природы. По этой причине между сильно легированными слоями и подложкой возникает тонкий сильно компенсированный слой с концентрацией порядка 10^{13} см^{-3} . Это объяснение не противоречит данным, изложенным в монографиях [9, 10].

Заключение

Показано, что в омических контактах со ступенькой легирования $n^+-n\text{-Si}$, полученной диффузией или имплантацией фосфора в $n\text{-Si}$ с $\rho \sim 7,5$ Ом·см наблюдается растущая с увеличением температуры измерений величина ρ_c . Это связано с реализацией обогащающего изгиба зон в слабо легированной области на границе раздела между n^+ слоем и $n\text{-Si}$ подложкой, а также в предположении наличия в приконтактной n – области тонкого высокоомного слоя Si .

Список литературы

1. Саченко А.В., Беляев А.Е., Пилипенко В.А. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. №4. С. 509-513.
2. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А., Поссе Е.А. // ФТП. 2009. Т.43. №9. С. 1204-1209.
3. Quay R. Gallium Nitride Electronics. Berlin: Springer Verlag. 2008. 581 p.
4. Давыдова Н.С., Данюшевский Ю.З. Диодные генераторы и усилители СВЧ. М.: Радио и связь, 1986. 184 с.
5. Пат. 91936 Украина. МПК H01 L 21/268. Спосіб виготовлення омичного контакту до $n\text{-Si}$. Беляев О.Є., Пилипенко В.А., Пятлицкая Т.В. та ін. Заявл. 03.022014; опубл. 25.07.2014. Бюл. №14.
6. Kupka R.K., Anderson W.A. // JAP. 1991. V. 96. № 6. P. 3623-3631.
7. Brezeanu G., Gabuz C., Dascalu D. et al. // SSE. 1987. V. 30. № 5. P.527-532.
8. Ferry D.K. // Phys. Rev. B. 1976. V.14. № 4. P. 1605-1614.
9. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний – диоксид кремния. М.:Техносфера, 2003. 384 с.
10. Пилипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС. Минск: Издательский центр БГУ. 2004. 531 с.

THE FEATURES OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONTACT RESISTIVITY FOR OHMIC CONTACTS TO n^+-n SILICON STRUCTURES

A.E. Belyaev¹, N.S. Boltovets², A.V. Sachenko¹, P.N. Romanets¹, R.V. Konakova¹, Ya.Ya. Kudryk¹, T.V. Korostinskaya², A.O. Vinogradov¹, V.S. Slipokurov¹, A.B. Ataubaeva¹, V.A. Pilipenko³, T.V. Petlitskaya³, V.A. Solodukha⁴, A.A. Hodin⁵

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, prosp. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, konakova@isp.kiev.ua

²State Enterprise Research Institute "Orion", 8a Eugene Pottier St., Kyiv, 03057, Ukraine

³State centre "Belmicroanaliz", subsidiary of R&D Centre "Belmicrosystems", Open Joint Stock Company 12 Korzhenevskiy, Minsk, 220108, Belarus

⁴Public Corporation "Integral", 121A, Kazintsa I.P. Str., Minsk, 220108, Belarus

⁵B.Stepanov Institute of Physics. NASB, 220072, pr. Nezalezhnosty 68, Minsk, Belarus

The temperature dependences of contact resistivity, $\rho_c(T)$, are measured in the vertical geometry in the 120-380 K range for Au-Ti-Pd₂Si- $n^+-n\text{-Si}$ ohmic contacts with a doping step made by diffusion or ion doping. For samples of both types, it is found that ρ_c increases according to the near-quadratic law over the whole measurement temperature range. The experimental $\rho_c(T)$ curves are explained theoretically on the assumption that there is a thin highly resistant Si layer between the heavily doped n^+ -layer and the $n\text{-Si}$ substrate.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК ЗА ПРЕДЕЛАМИ ОБЛАСТИ ИМПЛАНТАЦИИ

Д.И. Бринкевич¹⁾, А.А. Харченко¹⁾, М.Г. Лукашевич¹⁾, В.Б. Оджаяев¹⁾,
В.Ф. Валеев²⁾, Р.И. Хайбуллин²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, Brinkevich@bsu.by

²⁾Казанский физико-технический институт,
Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029, Россия, rik@kfti.knc.ru

Изучены спектральные зависимости коэффициента отражения в пленках полиимида, имплантированных ионами Ni⁺, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ag⁺ и В⁺ с энергией 30 – 100 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} - 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 - 12 \text{ мкА/см}^2$. На обратной (неимплантированной) стороне полимерной пленки, на расстоянии ~ 40 мкм от области торможения ионов, обнаружено увеличение интегрального коэффициента отражения за счет изменения интенсивности и сдвига полос отражения при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм. Изменение отражательной способности полимера далеко за пределами имплантированной области обсуждается в рамках модели радиационно-стимулированной перестройки надмолекулярной структуры полиимида и релаксации упругих напряжений на неимплантированной стороне.

Введение

Полиимид (ПИ) в виде тонких пленок используется в современной электронике в качестве высокотемпературного резиста [1]. С другой стороны, возрастает роль ионной имплантации при формировании КМОП-микросхем нанометрового диапазона. Взаимодействие ПИ резистивных пленок, используемых в процессе изготовления данных микросхем, с дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно. Однако влияние ионной имплантации на оптические свойства указанных резистов изучено недостаточно, хотя процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. Указанные обстоятельства и обусловили необходимость проведения настоящей работы.

Методика эксперимента

Высокоэнергетичные ионы Ni⁺, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ag⁺ или В⁺ были имплантированы в промышленные пленки полиимида (C₂₂H₁₀O₅N₂) с толщиной 40 мкм. Имплантация проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме ~ 10⁻⁵ Па на имплантаторах ИЛУ-3 и Везувий-6. В результате имплантации была получена широкая серия образцов, режимы облучения которых приведены в таблице 1. Здесь же представлены рассчитанные по программе SRIM [2] значения среднего процированного пробега (R_p) и статистического разброса (ΔR_p) пробега ионов в ПИ.

Спектры отражения регистрировались в области непрозрачности ПИ в диапазоне длин волн $\lambda = 210-480$ нм на спектрофотометре PROSKAN MC-122 при комнатной температуре. Спектральные зависимости изучались при нормальном падении света на обратную (не имплантированную) поверхность полимерной пленки. Поскольку в ультрафиолетовом диапазоне длин волн ПИ является непрозрачным, постольку отражение света происходит только от освещаемой поверхности; в нашем случае на границе раздела воздух-неимплантированная поверхность пленки. Это позволило однозначно связывать наблюдаемые

нами изменения в спектрах отражения с процессами модификации структуры полимера, индуцированными ионным облучением в поверхностном слое на обратной стороне ПИ на расстоянии ~ 40 мкм от имплантированной поверхности полимера.

Таблица 1. Режимы ионной имплантации и пробеги имплантированных ионов

| Режим имплантации | | | | R _p нм | Δ R _p нм |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------|----------------------|------------------------|
| Ион | Доза D, см ⁻² | j, мкА/см ² | E, кэВ | | |
| 1-Ni | 2.5 · 10 ¹⁶ | 4 | 40 | 49 | 13 |
| 2-Ni | 7.5 · 10 ¹⁶ | 4 | 40 | | |
| 3-Ni | 1.25 · 10 ¹⁷ | 4 | 40 | | |
| 4-Ni | 1.25 · 10 ¹⁷ | 8 | 40 | | |
| 5-Ni | 1.25 · 10 ¹⁷ | 12 | 40 | | |
| 1-Mn | 5 · 10 ¹⁶ | 4 | 40 | 49 | 13 |
| 2-Mn | 1.25 · 10 ¹⁷ | 4 | 40 | 49 | 13 |
| 1-Fe | 5 · 10 ¹⁶ | 4 | 40 | | |
| 2-Fe | 1.25 · 10 ¹⁷ | 4 | 40 | 49 | 13 |
| 1-Co | 1.25 · 10 ¹⁷ | 6 | 40 | | |
| 2-Co | 1.25 · 10 ¹⁷ | 10 | 40 | 40 | 8 |
| 1-Ag | 5 · 10 ¹⁶ | 4 | 30 | | |
| 2-Ag | 7.5 · 10 ¹⁶ | 4 | 30 | | |
| 3-Ag | 1 · 10 ¹⁷ | 4 | 30 | | |
| 4-Ag | 1 · 10 ¹⁷ | 8 | 30 | | |
| 5-Ag | 1.5 · 10 ¹⁷ | 4 | 30 | 400 | 40 |
| 1-B | 1 · 10 ¹⁵ | 4 | 100 | | |
| 2-B | 6 · 10 ¹⁵ | 4 | 100 | | |
| 3-B | 6 · 10 ¹⁶ | 4 | 100 | | |

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны спектральные зависимости коэффициента отражения, как для исходной пленки ПИ, так и от обратной стороны полимера, имплантированного переходными ионами группы железа (Mn⁺, Fe⁺ или Ni⁺). Хорошо видно, что ионное облучение приводит к заметному росту отражения во всем исследуемом диапазоне длин волн и увеличению интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 252$ нм и $\lambda_2 = 311$ нм. Энергетическое положение указанных полос зависит от режимов имплантации (см. табл. 2). С ростом дозы имплантации они смещаются в высокоэнер-

гетическую область спектра. Особенно отчетливо это смещение наблюдается для полосы λ_1 при имплантации Ni^+ (образцы 1-3 Ni, табл. 2). Напротив, при фиксированной дозе $D=1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ увеличение плотности ионного тока j с 4 до 12 мкА/см^2 приводит к обратному смещению полосы к исходному значению (обр. 3-5 Ni, табл. 2).

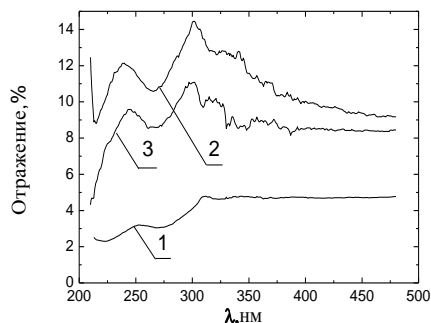


Рис. 1. Спектры отражения исходной (1) и имплантированной ионами Mn^+ (2) и Fe^+ (3) пленок ПИ при падении света на неимплантированную поверхность пленки. Режимы имплантации (2) и (3): энергия $E=40 \text{ кэВ}$, плотность тока $j=4 \text{ мкА/см}^2$, доза $D=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

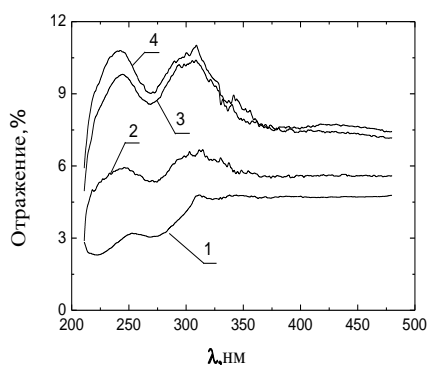


Рис. 2. Спектры отражения исходной (1) и имплантированных ионами Ni^+ (2-4) пленок ПИ при падении света на неимплантированную поверхность пленки. Режимы имплантации: $E=40 \text{ кэВ}$, $j=4 \text{ мкА/см}^2$, D , 2 – $2.5 \cdot 10^{16}$; 3 – $7.5 \cdot 10^{16}$; 4 – $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В качестве количественной характеристики наблюдаемого эффекта - роста отражательной способности ПИ на неимплантированной стороне пленки, полезно использовать величину интегрального коэффициента отражения R , т.е. значение площади под спектром отражения. Эта величина была соотнесена к величине интегрального отражения исходной пленки $R_{исх.}$. Как следует из данных таблицы 2, имплантация различных ионов в полимер приводит к заметным изменениям относительной величины $R_{отн} = R/R_{исх.}$ в зависимости от режимов ионного облучения. Установлено, что $R_{отн}$ возрастает с увеличением дозы имплантации тяжелых и средних ионов в диапазоне $D=2.5 \cdot 10^{16} - 15 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Однако если для тяжелых ионов Ag^+ наблюдается монотонный рост $R_{отн}$ (образцы 1-5 Ag в табл. 2), то для более легких ионов Ni^+ значение $R_{отн}$ выходит на насыщение ~ 2.0 при дозе $D = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, и с после-

дующим увеличением дозы практически не меняется (образцы 1-3 Ni, табл. 2). Аналогичное поведение $R_{отн}$ с выходом на насыщение наблюдается и при имплантации ионов Mn^+ , Fe^+ и Co^+ с массой близкой к массе иона Ni. Для этих ионов $R_{отн}$ выходит на насыщение при дозе $D \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и достигает значений $R_{отн} \approx 2,0 - 2,5$.

Напротив, в случае имплантации легких ионов V^+ относительный интегральный коэффициент отражения имеет максимальное значение $R_{отн} = 1.57$ при минимальной дозе $D=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При увеличении дозы он, наоборот, уменьшается, и при $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ его значение практически совпадает со значением, характерным для исходного ПИ (образцы 1-3 V, табл. 2).

Таблица 2. Относительный коэффициент отражения $R_{отн}$ с неимплантированной стороны пленки полиимида

| Образец | $R_{отн}$ | Энергетическое положение полос отражения | |
|----------|-----------|--|------------------|
| | | λ_1 , нм | λ_2 , нм |
| Исходный | 1 | 252 | 311 |
| 1-Ni | 1.38 | 247 | 311 |
| 2-Ni | 2.03 | 244 | 308 |
| 3-Ni | 2.09 | 242 | 309 |
| 4-Ni | 1.41 | 247 | 310 |
| 5-Ni | 0.90 | 253 | 309 |
| 1-Mn | 2.67 | 240 | 301 |
| 2-Mn | 2.67 | 244 | 301 |
| 1-Fe | 2.14 | 244 | 300 |
| 2-Fe | 1.97 | 247 | 301 |
| 1-Co | 2.15 | 245 | 300 |
| 2-Co | 1.95 | 245 | 303 |
| 1-Ag | 1.17 | 252 | 308 |
| 2-Ag | 1.24 | 254 | 311 |
| 3-Ag | 1.30 | 252 | 310 |
| 4-Ag | 1.431 | 251 | 310 |
| 5-Ag | 1.89 | 244 | 308 |
| 1-V | 1.57 | - | - |
| 2-V | 1.49 | - | - |
| 3-V | 1.02 | - | - |

Таким образом, чем больше масса иона, тем большие дозы требуются для достижения максимальных значений интегрального коэффициента отражения. У легких ионов V^+ изменение $R_{отн}$ при малых дозах $D < 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ более выражены, чем у тяжелых ионов Ag^+ . Так, при $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для ионов Ag^+ $R_{отн.} \approx 1.1$, а для ионов V^+ $R_{отн} > 1.5$ уже при дозе $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (табл. 2). Указанный эффект, по-видимому, связан со снижением вклада неупругих взаимодействий (электронного торможения) на процесс потери энергии иона в твердом теле с увеличением его массы.

Увеличение плотности ионного тока j при заданной дозе приводит к уменьшению $R_{отн}$ при имплантации средних по массе ионов Ni^+ и Co^+ (образцы 3-5 Ni и 1-2 Co в табл. 2). Напротив, для тяжелых ионов Ag^+ увеличение плотности ионного тока стимулирует рост $R_{отн}$. на 10 % при увеличении j с 4 до 8 мкА/см^2 (обр. 3-4 Ag, табл. 2).

Все приведенные выше данные указывают на то, что радиационно-стимулированные процессы модификации молекулярной структуры пленок ПИ протекают далеко за областью среднего пробега имплантируемых ионов; как минимум на расстоя-

нии, сравнимом с толщиной самой пленки ПИ. Такие изменения свойств полимера невозможно объяснить эмиссией вторичных электронов, образующихся при электронном торможении имплантируемых ионов. В полимерах эмиссия вторичных электронов ограничена областью с размерами ~ 10 нм [3]. При этом с увеличением массы имплантируемых ионов доля электронного торможения снижается и для тяжелых ионов (в частности, Ag) не превышает 10 % [3]. Маловероятно также ожидать, что модификация структуры полимера на обратной неимплантированной стороне вызвана образованием свободных радикалов в имплантированном слое, поскольку процесс диффузии радикалов в объем полимера сильно ограничен [4].

Для объяснения эффекта роста отражательной способности полимера с обратной стороны необходимо принимать во внимание особенности молекулярной и надмолекулярной структуры полимера. Прямое воздействие высокоэнергетичных ионов на полимер сводится не только к карбонизации имплантируемого слоя, но также и к переводу самих макромолекул в возбужденное состояние. Наличие длинных молекулярных цепочек в структуре полимера может способствовать передаче энергии из области пробега ионов на сравнительно большие расстояния. При этом в полимерах возможны два механизма передачи энергии: 1) через колебания атомов (упругие волны); 2) передача энергии возбуждения молекул по электронной подсистеме.

Первичные физические процессы (возбуждение или ионизация) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, образование сшивок и т.д.) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие переноса возбуждения [4]. Теоретические оценки показывают, что средний «пробег» электронного возбуждения по алифатической цепочке в ПИ составляет более 100 связей C-C. С другой стороны, по данным [5] энергия возбуждения может передаваться в полимере на расстояние около 1000 мономерных звеньев. Однако эти расстояния существенно меньше, чем толщина исследовавшихся пленок ПИ ($d = 40$ мкм). Это позволяет исключить механизм радиационно-стимулированной модификации ПИ на неимплантированной стороне пленки посредством передачи энергии возбуждения по электронной подсистеме молекул. Вероятнее всего, часть энергии из области торможения ио-

нов может передаваться на обратную, неимплантированную сторону полимера с помощью упругих волн, которые распространяются по молекулярной цепочке. Очевидно, что на расстояниях свыше 10 мкм от области имплантации вероятность глобальной перестройки структуры полимера за счет разрыва и образования новых химических связей ничтожно мала. Однако энергии упругих волн может быть достаточно для конформационной надмолекулярной перестройки полимера или для релаксации остаточных напряжений, формирующихся при изготовлении полимерной пленки. Не исключено, что «дальнодействующий» эффект на неимплантированной стороне полимера может быть связан с тем, что вблизи поверхности особенно велика концентрация дефектов и концов молекулярных цепей [4], которые способны перестраиваться даже при слабом воздействии.

Заключение

Имплантация высокоэнергетичных ионов в тонкие (40 мкм) пленки полиимида приводит к модификации отражательной способности полимера с обратной, неимплантированной стороны. В зависимости от химического типа иона и режимом имплантации наблюдается существенные изменения величины интегрального коэффициента отражения в области непрозрачности полимера за счет роста интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм и их смещения в коротковолновую область спектра. Изменение оптических свойств полимера далеко за пределами имплантированной области обусловлены радиационно-стимулированной перестройкой надмолекулярной структуры полимера в поверхностной области и релаксацией остаточных механических напряжений, возникающих при промышленном изготовлении пленки.

Список литературы

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир, 1990. 632 с.
2. Particle interactions with matter [Electronic resource] – <http://www.srim.org/>. Date of access : 30.10.2013.
3. Оджаев, В.Б. и др. Ионная имплантация полимеров. Мн.: БГУ, 1998. 197 с.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ. 2009. С.169-178.
5. Светочувствительные полимерные материалы. Л. Химия, 1985. 296 с.

REFLECTIVITY OF POLYIMIDE FILMS FAR BEYOND THE IMPLANTED REGION

D.I. Brinkevich¹⁾, A.A. Kharchenko¹⁾, M.G. Lukashevich¹⁾, V.B. Odzhaev¹⁾,
V.F. Valeev²⁾, R.I. Khaibullin²⁾

¹⁾Belarusian State University, Nezavisimosty ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, Brinkevich@bsu.by

²⁾Physical-Technical Institute of RAS, Sibirsky Trakt 10/7, Kazan, 420029, Russia, rik@kfti.knc.ru

Thin (40 μm) films of polyimide were implanted with 30–100 keV Ni^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ , Ag^+ и B^+ ions in a dose range of $1 \cdot 10^{15}$ – $1.5 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} at ions current density of 4 - 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Reflectivity of non-implanted polymer surface has been investigated in the wavelength range of 210 – 480 nm. Strong increasing of integral reflectivity coefficient on the back side of polymer film has been observed due the growth of reflection intensity at optical bands of $\lambda_1 = 254$ and $\lambda_2 = 311$ nm, respectively. The observed phenomena are discussed in a framework of polyimide structure modification and stress relaxation far beyond the implanted region.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕОМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, Н.Е. Анашкина, И.А. Хабарова
ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Крюковский туп., 4, ИПКОН РАН, Москва, 111020, Россия, bunin_i@mail.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС) изучено изменение состава поверхностных слоев и химического состояния атомов на поверхности галенита и кальцита в результате воздействия высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ). По данным РФЭС структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита в результате импульсной обработки, в основном, связаны с изменением химического состояния атомов серы, что обуславливает изменение электрохимических и флотационных свойств полупроводникового сульфидного минерала: рост электродного потенциала создает благоприятные условия для адсорбции анионного собирателя (БКС) и способствует повышению флотационной активности галенита. Одновременно с этим выход кальцита в пенный продукт флотации в присутствии БКС оставался практически неизменным, не зависящим от воздействия МЭМИ, и составлял в среднем 10%.

Введение

В последние годы в России (ИПКОН РАН, ИГД СО РАН, ЦНИГРИ, МГИ НИТУ МИСиС) и в мире активно развивается новое приоритетное научное направление, связанное с получением новых знаний о физических, электрохимических, физико-химических и технологических свойствах полупроводниковых рудных минералов и нерудных минералов-диэлектриков, разработкой высокоэффективных энергетических методов повышения контрастности свойств разделяемых минеральных компонентов, селективной дезинтеграции и вскрытия упорных руд [1-10].

В практике переработки и флотационного обогащения сульфидных полиметаллических руд важным является понимание механизмов окисления поверхности разделяемых сульфидов, особенностей строения и свойств окисленных фрагментов поверхности. В [4-10] методами ИК-фурье-, РФЭ- и УФ-спектроскопии исследовали эффект влияния мощных (высоковольтных) наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [1-3, 11]) на фазовый состав поверхности пирита, арсенопирита, пирротина, пентландита халькопирита и сфалерита.

Крупнокристаллический сульфид свинца (галенит, PbS) как основной природный минерал, содержащий свинец, является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 0.37-0.4$ эВ [12] и кубической структурой типа B1. Процесс окисления поверхности галенита изменяет его полупроводниковые и сорбционные свойства, механизм окисления сульфида в воздушной (и тем более в водной) среде сложен из-за хемосорбции молекул воды и углекислого газа [13].

Целью настоящей работы является экспериментальное обоснование перспектив применения импульсных энергетических воздействий (МЭМИ) в технологических процессах переработки сульфидных полиметаллических руд для повышения эффективности флотационного разделения полупроводниковых рудных минералов (например, галенита) и минералов руд неметаллических полезных ископаемых (кальцита, флюорита и др.).

Образцы и методика эксперимента

Для определения валовых содержаний элементов в минеральных пробах галенита и кальцита использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (прибор Varian Vista CCD Simultaneous ICP-AES). В таблице приведены данные об элементном составе и содержании примесей (без минорных примесей) в пробах галенита и кальцита.

Таблица. Химический состав проб галенита и кальцита

| Образец | Pb | Zn | S | Fe | Ca | F | Si |
|-------------------|--------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| | мас. % | | | | | | |
| PbS | 56.7 | 8.8 | 15.6 | 1.4 | 0.1 | - | - |
| CaCO ₃ | - | - | - | 0.1 | 40.7 | 0.9 | 0.1 |

Обработку порошковых минеральных проб (размер минеральных частиц $-100-+63$ мкм) и полированных аншлифов размером $\sim 10 \times 10 \times 5$ мм высоковольтными наносекундными импульсами (τ (фронта импульса) $\sim 1-5$ нс, τ (длит. имп.) ~ 50 нс, U (ампл. имп.) ~ 20 кВ, $E \sim 10^7$ В/м, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени обработки $t_{обр} - 5-50$ с, т.е. число МЭМИ $N_{имп} \sim (0.5-5) \cdot 10^3$ проводили в условиях, исключающих (минимизирующих) влияние межэлектродного искрового пробоя в минеральных образцах [2, 3].

Для анализа фазового состава поверхности минеральных частиц использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_α) и ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения (ИКФС, спектрометр IRAffinity-1, Shimadzu). Подробное описание методик РФЭС-исследований поверхности сульфидных минералов приводится в [8, 9].

Изменения структурно-химических свойств поверхности минералов, вызванные электромагнитной импульсной обработкой, изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ-PCMA, растровый электронный микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy).

Микротвердость кальцита в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов

наносекундными МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа) согласно ГОСТ-2999-75 (ISO 6507-1: 2005) на микротвердомере ПМТ-3М, оснащенный фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2. Значение микротвердости по методу Виккерса вычисляли по формуле: $HV = (0.189P/d^2) \cdot 10^6$, где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику (Н), d – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка (мкм).

Результаты и их обсуждение

Для детального анализа химического (валентного) состояния атомов свинца, серы, кислорода и углерода в составе поверхностного слоя галенита были исследованы спектры электронных уровней Pb4f, S2p, O1s и C1s.

Анализ данных РФЭС показал, что структурно-фазовые преобразования поверхностного слоя галенита в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов серы. В результате импульсной обработки образцов в течение первых 5-10 с ($t_{обр} \leq 10$ с) на поверхности минеральных частиц наблюдалось образование метастабильной фазы тиосульфата свинца (PbS₂O₃), которая с увеличением продолжительности импульсного воздействия до 30 с восстанавливалась до исходного сульфидного состояния; затем (при $t_{обр} \geq 30$ с) происходило окисление поверхности минерала. Изменение химического состояния атомов серы сопровождалось дегидратацией поверхности галенита при $t_{обр} \leq 10$ с.

По данным РФЭС положение и форма рассматриваемых полос спектра Pb4f-уровня свинца в результате импульсной обработки существенно не изменились, что свидетельствует о стабильности химического состояния атомов свинца в составе поверхностного слоя галенита по отношению воздействию наносекундных импульсов высокого напряжения.

Сравнительный анализ интегральных характеристик ИКФ-спектров образцов до и после обработки МЭМИ показал, что в диапазоне изменения дозы электромагнитного импульсного излучения от 10^3 до $1.5 \cdot 10^4$ импульсов следствием энергетического воздействия является изменение содержания в поверхностном слое галенита серосодержащих соединений свинца с кислородом $\Sigma PbSO_4 + PbS_2O_3$. Это подтверждает факт незначительного (в 1.1–1.2 раза) изменения интегральной интенсивности полосы, лежащей в спектральном интервале 1000–1400 см⁻¹. Вместе с тем результаты вычисления площади, отвечающей полосе поглощения деформационных колебаний связи Н–О–Н, указывают на изменение гидратированности поверхности частиц галенита после импульсной обработки.

Методом потенциометрического титрования установлено, что электродный потенциал галенита в результате энергетической обработки увеличивался в области положительных значений в среднем на 15 мВ при pH 6–11. При увеличении дозы электроимпульсного воздействия до $5 \cdot 10^3$

импульсов максимум $\Delta\varphi$ составил 22 мВ при pH 6.

Сравнительный анализ профилей дифференциальных ИК-спектров галенита после взаимодействия с раствором флотационного реагента-собираателя (бутилового ксантогената калия – БКс) позволил установить эффект увеличения сорбционной активности поверхности минеральных частиц тех проб, которые были подвергнуты более продолжительной ($t_{обр} \geq 50$ с) электромагнитной импульсной обработке. Анализ профилей спектральных кривых образцов, обработанных МЭМИ в течение 50, 100 и 150 с, показал наличие дублета ~1000–1107 см⁻¹, отвечающего колебаниям связи С=S собирателя, и увеличение интенсивностей полос 1269 см⁻¹ и ~1400 см⁻¹, относящихся к колебаниям углеводородного скелета молекулы ксантогената.

В результате экспериментов по сравнительной оценке эффективности влияния импульсных энергетических воздействий на флотационную активность полупроводниковых рудных минералов (галенита) и породообразующих минералов-диэлектриков (кальцита) показано увеличение флотиремости галенита (pH 9.5, БКс 30 г/т) в результате предварительной импульсной обработки минеральных проб с 83% (без воздействия МЭМИ) до 93% (максимум извлечения достигался после импульсной обработки сульфидного минерала в течение 100 с).

Анализ данных РФЭС показал, что воздействие высоковольтных наносекундных импульсов в диапазоне изменения дозы излучения (N импульсов) от 10^3 ($t_{обр} \sim 10$ с) до $3 \cdot 10^4$ (5 мин) не оказывало существенного влияния на фазовый состав поверхности частиц кальцита. Данный факт обуславливает стабильное флотационное поведение кальцита: выход кальцита в пенный продукт флотации в присутствии БКс оставался практически неизменным, не зависящим от воздействия МЭМИ, и составлял в среднем 9.7%.

Методом зонда Кельвина (АСМ, ИНТЕГРА Прима, NT-MDT) установлен эффект уменьшения поверхностного потенциала кальцита в результате импульсных энергетических воздействий.

Для кальцита (твердость по Моосу 3) максимальное относительное изменение микротвердости – снижение на 66% (с 790 МПа до 265 МПа) наблюдалось в результате воздействия МЭМИ в течение 100 и 150 с. Причем, существенное уменьшение микротвердости (на 45%) образцов кальцита происходило при электроимпульсной обработке в течение первых 10-30 с, что свидетельствует об эффективности кратковременных импульсных энергетических воздействий. В области вдавливания алмазной пирамидки в поверхность шлифов наблюдали образование веерообразных микротрещин дислокационного происхождения, что обусловлено изменением микротвердости минерала по различным кристаллографическим направлениям.

Основным механизмом диссипации энергии электрического поля высокой напряженности являлся стадийный процесс селективной дезинтеграции минерала (по данным РЭМ): раскрытие

(разрыхление) межкристаллитных границ, образование и распространение трещин вдоль поверхностей спайности кристалла, а при увеличении продолжительности импульсной обработки до $t_{обр} \geq 50$ с – образование микрокристаллических фрагментов в виде микровыколов.

Заключение

Методами РФЭС и ИКФС диффузного отражения показано, что структурные фазовые преобразования поверхностного слоя галенита (~ 5 нм) в результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов связаны в основном с изменением химического состояния атомов серы, обуславливающим формирование метастабильного тиосульфата свинца на начальной стадии импульсного воздействия ($t_{обр} \sim 10$ с), восстановление тиосульфата продуктами радиолитического распада воды до исходного состояния при увеличении времени обработки до 30 с и его окисление на поздних стадиях воздействия ($t_{обр} \geq 50$ с).

Выявлена тенденция изменения концентрации молекул воды на поверхности сульфидных минералов в зависимости от продолжительности электромагнитной импульсной обработки – снижение гидратированности поверхностного слоя галенита в результате воздействия МЭМИ в течение первых 10 с, существенный рост концентрации молекул воды в поверхностном слое минерала с увеличением продолжительности импульсной обработки до 30 с и последующей дегидратации поверхности при $t_{обр} > 50$ с.

Структурно-химические и фазовые преобразования поверхности галенита обуславливают изменение электрохимических, сорбционных и флотационных свойств сульфидного минерала. Рост электродного потенциала создает благоприятные условия для адсорбции анионного собирателя и, как следствие, приводит к повышению флотационной активности галенита (увеличение выходы минерала в пенный продукт флотации составило 10–15%). Для мономинеральной флотации галенита и кальцита установлены оптимальный режим предвартельной электромагнитной импульсной обработки и условия флотации минералов ($t_{обр} > 10$ с, pH 9.5, БКс 30 г/т), при которых увеличение флотиремости галенита с 83% до 93% (до и после обработки

МЭМИ соответственно) сопровождается стабильным выходом кальцита в пенный продукт (9.7%).

Данный факт свидетельствует о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для решения проблемы разделения полупроводниковых рудных минералов и породообразующих минералов-диэлектриков.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Научная школа акад. В.А.Чантурия» НШ-748.2014.5 и гранта РФФИ № 15-35-20598 мол_а_вед.

Список литературы

1. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М: ИПКОН РАН, 2006. 216 с.
2. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. // Доклады АН. 1999. Т.366. № 5. С. 680-683.
3. Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2001. Т.65. № 12. С. 1788-1792.
4. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). 2008. № 5. С. 105-118.
5. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). 2011. № 4. С. 108-116.
6. Бунин И.Ж., Ковалев А.Т., Копорулина Е.В., Хабарова И.А. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы IX Международной конференции. Мн., 2011. С. 198-200.
7. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т., Копорулина Е.В. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2012. Т.76. № 7. С. 846-850.
8. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). – 2012. – 4. – С.155-164.
9. Чантурия В.А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ). 2013. № 3. С. 157-168.
10. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы X Международной конференции. Мн., 2013. С. 166-168.
11. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т.176. № 10. С.1124.
12. Шуй Р.Т. Полупроводниковые рудные минералы. Л: Недра, 1979. 288 с.
13. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Яшина Л.В., Штанов В.И. // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. № 5. С. 786-792.

MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND FLOTATION PROPERTIES OF GEOMATERIALS USING HIGH VOLTAGE NANOSECOND PULSES

Igor Zh. Bunin, Maria V. Ryazantseva, Nataliya E. Anashkina, Irina A. Khabarova
 Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS;
 Russian Academy of Sciences, 4 Kryukovskiy Tupik, IPKON RAS; Moscow, 111020, Russia

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) are used to study the change of the surface layers and chemical state of atoms on galena and calcite surface after treatment by high-voltage nanosecond electromagnetic pulses. By XPS the induced structural changes of galena surface layer are associated with alteration of chemical state of sulfur atoms, which conditions the change of electrochemical and flotation properties of the semiconductor sulfide mineral: growth of electrode potential creates favorable conditions for adsorption of anion collector and promotes increased floatability of galena. At the same time, we found experimentally that pulsed treatment did not cause significant changes in the phase composition, chemical state of the surface atoms and flotation (xanthate) activity of calcite.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ СОВРЕМЕННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

О.А. Быценко¹⁾, Е.В. Филонова¹⁾, А.Б. Марков²⁾, Н.А. Белова¹⁾

¹⁾Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации,
ул. Радио, 17, Москва, 105005, Россия, oksiwear@yandex.ru

²⁾Институт сильноточной электроники СО РАН,
Академический пр., 2/3, Томск, 634055, Россия, almar@lve.hcei.tsc.ru

С использованием комплекса металлофизических методов исследования проведены исследования физико-химического и структурно-фазового состояний поверхностного слоя до и после модифицирования с помощью облучения сильноточными электронными пучками образцов с нанесенными на них жаростойкими конденсированными ионно-плазменными покрытиями трех различных композиций по 5-и выбранным режимам при варьировании значениями энергии электронов и числом импульсов.

Введение

Разработка новых жаропрочных материалов, отвечающих современным требованиям конструкторов авиационных двигателей к наиболее нагруженным деталям, прежде всего к лопаткам и дискам проточной части турбины, является важнейшей задачей авиационного материаловедения [1].

Для успешного решения этой задачи в течение последних лет во Всероссийском институте авиационных материалов (ВИАМ) был создан задел в области разработки материалов для ГТД пятого и шестого поколения. ВИАМ предлагается ряд никелевых сплавов с содержанием рения до 9 масс. % и новых ионно-плазменных покрытий. Однако остается необходимость в повышении жаростойкости и эрозионной стойкости имеющихся покрытий. Поэтому другой актуальной задачей авиационного двигателестроения является развитие наиболее прогрессивных методов инженерии поверхности деталей, изготовленных из жаропрочных сплавов, особенно из жаропрочных никелевых сплавов типа ЖС [2]. Разработка и совершенствование методов поверхностной инженерии с использованием концентрированных импульсных потоков энергии (КИПЭ) имеет ряд преимуществ перед классическими методами поверхностной механической, химической и термомеханической обработок: формирование уникального физико-химического состояния материала поверхностного слоя; достижение рекордных точности изготовления и шероховатости поверхности [3, 4].

Исследование влияния режимов облучения СИЭП наносимых покрытий NiCrAlY различных композиций на поверхность облученных мишеней из жаропрочного никелевого сплава ЖС36-ВИ являлось основной целью данной публикации.

Материалы и методики исследования

Исследования проводили на образцах из жаропрочного никелевого сплава ЖС 36 с нанесенными ионно-плазменными конденсированными покрытиями 3-х различных композиций: 1-ая ком-

позиция - ВСДП-4 (5-8% Cr - 11-13%Al - 0,5-1%Нf, Ni-основа) + ВСДП-16 (13-16% Ni - 1,8% Y, Al - основа); 2-ая композиция СДП-2 (18-22% Cr - 11-13%Al- 0,2-0,5%Y, Ni-основа) +ВСДП-16(13-16% Ni - 1,8% Y, Al -основа); 3-ая композиция ВСДП-3(18-22% Cr - 11-13%Al - 0,5–0,8% Re - 0,2-0,5% Y - 0,7-0,9% Hf, Ni-основа)+ВСДП-16(13-16% Ni - 1,8% Y, Al -основа). После нанесения покрытия образцы подвергали стандартной термической обработке: диффузионному отжигу при температуре 1050°C в течение 2 ч в вакууме.

Облучение проводили на комплексной автоматизированной электронно-пучковой установке «РИТМ-СП».

Шероховатость определяли при помощи конфокального сканирующего лазерного микроскопа LextOLS310. Оценку остаточных напряжений (ОН), проводили на анализаторе PSF–3М «RIGAKU» в излучении CrK_α.

Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе LeicaDmlRM, исследование элементного состава поверхностных слоев покрытия до и после облучения – на сканирующем растровом электронном микроскопе ZEISSEVOMA 10 с помощью энергодисперсионной приставки.

Оценку микротвердости проводили на микротвердомере Durascan-70.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Наибольший практический интерес представляет вторая из предлагаемых композиций, так как именно данная композиция более известная и апробированная для ответственных деталей ГТД (рабочая лопатка ТВД). Данное покрытие имеет достаточно высокий уровень жаростойкости и, используя возможности модифицирования поверхностного слоя покрытия, позволит не только увеличить жаростойкость, но коррозионную и эрозионную стойкость, что в последствии может повысить рабочую температуру лопаток ТВД. Для образцов с покрытием СДП2+ВСДП16 были дополнительно выбраны еще три режима: E=30 кэВ,

10 импульсов (режим 3); $E=25$ кэВ, 10 импульсов (режим 4); $E=20$ кэВ, 10 импульсов (режим 5).

В результате проведенных исследований были получены следующие научные результаты.

При исследовании микроструктуры выбранных покрытий до и после облучения сильноточными электронными пучками микросекундной длительности по режимам 1 и 2 было выявлено значительное снижение шероховатости поверхности образцов, причем для образцов композиций 1 (ВСДП4+ВСДП16) шероховатость снизилась в 2.0 раза, для композиций 2 (СДП2+ВСДП16) - в 2.2 раза, а для образцов, имеющих покрытие композиции 3 (ВСДП3 +ВСДП16) снижение шероховатости произошло в 1.7 раза. На основании полученных результатов можно сделать предварительный вывод, что изменение шероховатости поверхности образцов может быть также связано с элементарным составом и структурно-фазовым состоянием покрытий до облучения (табл. 1).

Таблица 1. Значения шероховатости поверхности исследуемых образцов

| № образца | Среднее арифметическое отклонение профиля R_a , мкм | | Максимальная высота неровности профиля по десяти точкам R_z , мкм | |
|-----------|---|-----------------|---|-----------------|
| | до облучения | после облучения | до облучения | после облучения |
| 32 | 2.76 | 1.31 | 27.5 | 17.7 |
| 33 | 2.11 | 1.17 | 23.33 | 15.91 |
| 38 | 2.94 | 1.88 | 27.61 | 17.89 |
| 39 | 2.81 | 1.25 | 24.58 | 16.68 |
| 47 | 2.60 | 1.66 | 22.33 | 15.78 |
| 51 | 2.44 | 1.26 | 23.09 | 17.4 |

Было проведено сравнительное исследование микроструктуры образцов с помощью растровой электронной и оптической микроскопии до и после обработки сильноточными электронными пучками. При исследовании конденсированных многокомпонентных ионно-плазменных покрытий до и после облучения было установлено, что покрытия - многослойные и имеют различное строение в зависимости от его состава. После обработки поверхности образцов сильноточными электронными пучками наблюдается изменение микроструктуры поверхностных слоев покрытий в сравнении с исходными образцами. Измененный (модифицированный) слой представляет собой слабо травящийся поверхностный слой глубиной до 3 – 5 мкм.

Анализ полученных данных показал, что и микротвердость основного материала и слоев покрытий, контактирующих с подложкой, осталась неизменной.

Сравнительный анализ значений микротвердости поверхностных слоев до и после модификации поверхности показал снижение микротвердости поверхностного слоя покрытия в границах модифицированного слоя после облучения сильноточными электронными пучками, что связано с формированием остаточных растягивающих напряжений после проведения обработки СИЭП.

Однако следует заметить, что данное снижение составляет не более 15% в зависимости от композиции покрытия.

Незначительное снижение или увеличение значений микротвердости внутренних слоев покрытий связано с неоднородностью фазового и химического состава в границах каждого подслоя.

Исследования микроструктуры покрытий показали, что в исходном состоянии покрытия имеют структуру, состоящую из фаз β - NiAl и γ' - Ni₃Al.

Для образца с покрытием ВСДП-4 + ВСДП-16 внешний слой представляет собой зерна β - фазы, а внутренний слой состоит из зерен β - фазы, по границам которой наблюдаются частицы γ' -фазы. Внешний край покрытия имеет пористую структуру.

Для образцов с покрытиями СДП-2 +ВСДП-16 и ВСДП-3+ВСДП-16 внешний слой представляет собой зерна β - фазы, по границам которых присутствуют частицы γ' -фазы. Внутренний слой состоит их зерен β - и γ' - фаз. Внешний край покрытий имеет слоистую структуру и наличие несплошностей между слоями.

После облучения сильноточными электронными пучками микроструктура поверхностного слоя глубиной до 5мкм представлена, в основном, β - фазой, слой – однородный, не имеет дефектов в виде пор, слоистости с несплошностями отсутствуют (рис. 1).

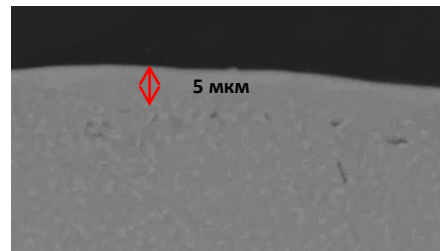


Рис. 1. Микроструктура модифицированного слоя и подслоев покрытия СДП2+ВСДП 16 после облучения по режиму $E=25$ кэВ, $N=10$ импульсов.

Исследование микроструктуры образцов методом растровой электронной микроскопии, облученных по режиму 4 и 5, подтвердило предположение, что наличие микротрещин связано с технологическими дефектами, образовавшимися при нанесении покрытий.

Исследование элементного состава, как поверхностных слоев покрытия, так и подслоев до и после облучения проводилось с помощью микроанализа рентгеноспектрального анализа (МРСА). Особый интерес представляло исследование поверхностных слоев покрытия до 5 мкм (в границах модифицированного слоя), так как элементный состав подслоев практически одинаков до и после облучения.

Элементный состав в поверхностном слое до облучения неоднороден и имеет следующий состав на глубине до 5 мкм:

1) для композиции покрытия 1: наблюдается наличие участков как с элементарным составом 18,0% Al – 49,9%Cr – 32,0% Ni, так имеется участки состава 31,9% Al – 18,7%Cr – 66,4% Ni;

2) в поверхностном слое имеются участки с элементным составом 33,9% Al – 2,9%Cr – 63% Ni; 31% Al – 14,6%Cr – 49,8% Ni, а также 17% Al – 32,2%Cr – 38,8% Ni,

3) для композиции 3: на протяжении поверхностного слоя также наблюдаются участки различного состава (32,6% Al – 5,8%Cr – 60,5% Ni; 33,9% Al – 0,82%Cr – 65,3% Ni). Как видно из полученных данных, облучение с помощью высокоэнергетических электронных пучков позволило получить однородный состав поверхностного слоя.

При исследовании элементного состава модифицированного слоя (после облучения СИЭП) всех композиций с помощью рентгеноспектрального анализа (МРСА) установлено, что химический состав на данном участке покрытия однороден и имеет следующий состав: 1) для композиции 1 – 24,2% Al – 16,4%Cr – 59,3% Ni; 2) для композиции 2 – 29,6% Al – 17,3%Cr – 55,6% Ni, 3) для композиции 3 – 23,06% Al – 11,7%Cr – 53,1% Ni.

Заключение

Анализируя все вышеуказанные данные исследований можно сделать предварительный вывод, что предпочтение можно отдать режиму облучения 4: E=25 кэВ, N= 10, и следует провести облучение по данному режиму образцов с 2-мя другими композициями покрытий по данному ре-

жиму. Однако необходимо провести дополнительные исследования по отработке режимов облучения, включающих варьирование не только значениями энергии электронов и числа импульсов, но и плотности энергии пучка. Также необходимо проведение анализа стабильности модифицированного покрытия при испытаниях на жаростойкость и сопротивление солевой коррозии, имитирующих условия эксплуатации.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-97046 - р_поволжье_а, Министерства образования и науки РФ).

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
2. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 19–36.
3. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). М.: МИСиС, 2001. 632 с.
4. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А. и др. // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2010. № 3. С. 37-40.

INFLUENCE OF INTENSIVE ELECTRONIC BUNCHES ON SURFACE LAYERS OF MODERN HEAT RESISTING NICKEL ALLOYS WITH ION-PLASMA COVERINGS OF DIFFERENT STRUCTURE

O.A. Bytsenko¹⁾, E.V. Filonova¹⁾, A.B. Markov²⁾, N.A. Belova¹⁾

¹⁾*Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Aviation Materials" State Research Center of Russia (FSUE VIAM), 105005, Russian Federation, Street Radio, 17, Moscow, Russia, oksiwear@yandex.ru*

²⁾*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Russian Federation, Academic Ave, 2/3, Tomsk, Russia, almar@lve.hcei.tsc.ru*

With use of complex of metal physical analysis of research researches of physical and chemical and structural and phase conditions of surface layer before modifying by means of radiation by high-current electronic bunches of samples with the heat resisting condensed ion-plasma coverings of three different compositions put on them on 5 chosen modes are conducted at variation values of energy of electrons and number of impulses. The analysis of the received has shown considerably decrease in surface roughness in 1.7 – 2.2 times, forming of the modified layer up to 5 microns in depth, the microstructure and which element structure considerably differs from initial condition of surface layer: after radiation by high-current electronic bunches the surface layer microstructure, to 5μm is provided by depth, generally beta phase, the surface layer after radiation – uniform, has no defects in the form of time, lamination with lack of adhesions; at research of element structure of the modified layer (after SIEP radiation) all to composition by means of the X-ray-structural microanalysis it is established that chemical composition on this site of covering is uniform.

МИКРОСТРУКТУРА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Zn-Ni, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Н.Г. Валько, С.С. Ануфрик, А.Ю. Иванов, С.В. Васильев

Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Янки Купалы»,
ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Беларусь, N.Valko@grsu.by

Представлены результаты экспериментального исследования влияния излучения, генерируемого рубиновым лазером, работающим в режиме свободной генерации (длительность импульса 1.2 мс, длина волны 0.69342) на структуру бинарных сплавов цинка, электролитически осажденных из сульфатных электролитов. Показано, что в сплавах после модификации лазерным излучением происходят изменения структуры. Обнаружены зависимости концентрации элементов в сплаве, морфологии поверхности от плотности потока лазерного излучения.

Введение

Одним из приоритетных направлений научно-технического процесса является развитие и поиск новых технологий обработки металлов с целью получения материалов с уникальными свойствами. Экономически значимыми являются технологические процессы лазерной обработки материалов, в частности, пленок электролитически осажденных металлов и сплавов, поскольку воздействие лазерного излучения, кроме создания особо прочных с высокой износостойкостью и термически стабильных слоев, позволяет производить локальную обработку металлов без нарушения структуры и свойств остального объема покрытия.

Целью работы являлось исследование влияния воздействия лазерного излучения средней интенсивности на формирование структурно-фазового состояния гальванических покрытий подложек сплавом цинка Zn-Ni.

Методика эксперимента

Сплавы осаждались на шлифованные подложки из низкоуглеродистой стали 08кп в течение 1 ч из сульфатных электролитов с предварительным реверсом тока. Покрытия осаждались при плотности тока 1 A/дм^2 .

В качестве источника воздействующего на образец лазерного излучения (ЛИ) использовался рубиновый лазер ГОР-100М, работающий в режиме свободной генерации (длительность импульса 1.2 мс, длина волны 0.69342).

Излучение лазера, пройдя фокусирующую систему, направлялось на исследуемый образец. Пятно фокусировки имело диаметр 2 см. С целью исследования воздействия на один и тот же образец ЛИ с различными параметрами распределение плотности потока излучения по пятну фокусировки ЛИ было сформировано неоднородным (рис. 1). В зоне 1 плотность потока составила 10^5 Вт/см^2 , в зоне 2 – $5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$, в зоне 3 – 10^4 Вт/см^2 [1].

Морфология поверхности и элементный состав покрытий сплавами цинка, модифицированные лазерным излучением, были исследованы методом растровой электронной микроскопии в трех зонах, в соответствии со схемой распределения интенсивности лазерного излучения по пятну фокусировки, показанной на рисунке 1.

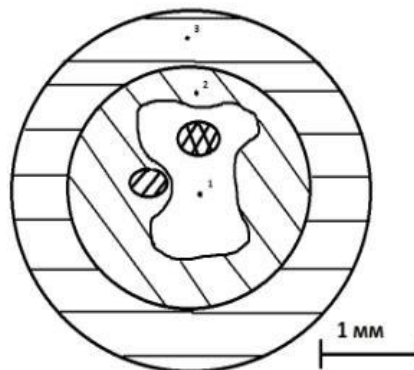


Рис. 1. Распределение плотности потока лазерным излучением.

Основная часть

Исследования морфологии поверхности сплавов Zn-Ni показали на передней стороне мишени кратеры, образованные при лазерной обработке. В сравнении с контрольными не облученными образцами микроструктура покрытий в зоне лазерного воздействия более мелкозернистая (рис. 2, 3), с размерами зерен порядка от 50 нм до нескольких мкм.

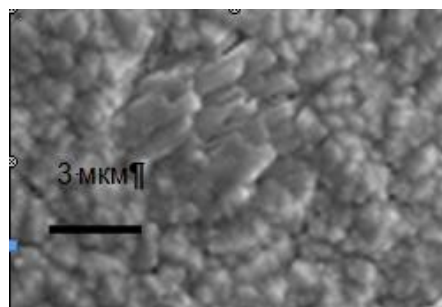


Рис. 2. Морфология поверхности контрольных покрытий Zn-Ni

На рис. 3 видно, что поверхность образцов, обработанная лазерным излучением, отличается возмущенностью по зонам (рис. 2, 3).

Обнаружено, что в центре кратера (зона 1) кристаллическое зерно покрытий существенно меньше, чем у покрытий, не подвергавшихся лазерному облучению.

На рис.3 видно присутствие кристаллических образований, похожих на усы в зоне 1, свидетельствующих о начале локальных процессов плазмообразования, происходящих при лазерной

обработке, В зонах 2 и 3 подобных кристаллических образований не обнаружено.

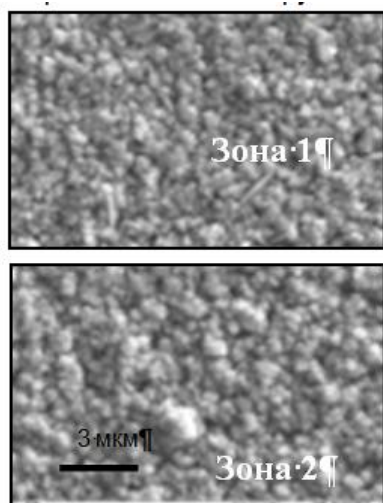


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий Zn-Ni, модифицированных лазерным излучением в зонах 1 и 2.

При исследовании элементного состава покрытий, обработанных ЛИ были обнаружены закономерности изменения концентрации элементов от плотности потока лазерного излучения.

Результаты исследования элементного состава сплавов Zn-Ni приведены в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав покрытий, ат. %

| Э л е м е н т | Zn-Ni | | | |
|---------------------------------|-------|--------------------------------|--------|--------|
| | К.о. | Облученные лазерным излучением | | |
| | | Зона 1 | Зона 2 | Зона 3 |
| Fe, ат. % | - | 1.3 | 0.7 | 0.5 |
| Zn, ат. % | 88 | 87.7 | 91.2 | 92.0 |
| Ni, ат. % | 3 | 2.0 | 1.8 | 1.6 |
| O, ат. % | 9 | 9.0 | 6.3 | 6.9 |

Анализ таблицы показывает неоднородное распределение элементов сплава в области лазерного воздействия. В частности, концентрация железа в покрытии возрастает в направлении от края зоны обработки покрытия лазерным излучением (зона 3) к центральной зоне кратера (зона 1).

Увеличение железа от зоны 3 к зоне 1 может быть связано с малой толщиной покрытия, а также с тем, что под действием лазерного излучения происходит нагрев покрытия, приводящий к диффузии железа из подложки в покрытие [2-3]. Аналогичная картина наблюдается для никеля: концентрация никеля несколько больше в центре кратера, нежели на краю облучаемой площади, что возможно связано с уменьшением концентрации цинка в покрытии вследствие его высокой летучести.

Заключение

Результаты исследования микроструктуры сплавов цинка Zn-Ni, осажденных из сульфатных электролитов, позволяют заключить, что обработка поверхности лазерным излучением приводит к формированию более однородной мелкодисперсной структуры с размерами зерен порядка от 50 нм до нескольких мкм для всех исследуемых покрытий.

При облучении лазерным излучением поверхности сплавов цинка, обнаружены зависимости концентрации элементов в сплаве, морфологии поверхности от плотности потока лазерного излучения

Список литературы

1. Васильев С.В., Иванов А.Ю // Инженерно-физический журнал. 2007. Т. 80. № 5. С. 12-18.
2. Лукомский, Ю.А., Гамбург-Долгопрудный Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Издательский Дом «Интеллект», 2008. 424 с.
3. Точицкий Т.А., Федосюк В.М. Электролитически осажденные наноструктуры. Мн.: Изд. центр БГУ, 2002. 352 с.

THE MICROSTRUCTURE OF COATINGS Zn-Ni, MODIFIED BY LASER RADIATION

N. Valko, S. Anufric, A. Ivanov, S. Vasiljev

Yanka Kupala State University of Grodno, Belarus, Grodno, 230023, 22 Ozheshko str., N.Valko@grsu.by

The results of experimental studies of the effect of laser radiation generated by a ruby laser operating in the free-running mode (1.2 ms pulse duration, wavelength 0.69342) on the structure of the coatings Zn-Ni are presented. It is shown that the structure and phase composition of the alloys after modification by the laser radiation changes. It is found the dependence of the concentration of elements and the surface morphology from the laser radiation flux density.

НАНЕСЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОРТОПЕДИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.М. Шульга²⁾, С.А. Баскаков²⁾,
Г.Н. Савенков¹⁾, В.И. Пахалюк³⁾, М.П. Евстигнеев³⁾

¹⁾Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, 14432, Московская обл., Россия

³⁾Севастопольский государственный университет, Севастополь, 299053, Россия

С целью увеличения износостойкости, снижения коэффициента трения и повышения биосовместимости полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, используемого в ортопедии, разработана методика нанесения на его поверхность тонких плёнок оксида графена (ОГ) с использованием плазмо-химической обработки в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении. Химический состав и структуру поверхностного слоя образцов на каждой стадии процесса модифицирования анализировали с помощью Фурье ИК спектроскопии НПВО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Механические характеристики, такие как износостойкость и коэффициент трения, измеряли до и после модифицирования, используя методики, специально разработанные для испытаний ортопедических изделий. Показано, что плазмоницированное нанесение графенового покрытия значительно улучшает эксплуатационные характеристики исследуемого полимера.

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (СВМПЭ) наряду с металлическими сплавами широко используется при полном протезировании тазобедренного и коленного суставов. Однако изнашивание синтетического полимера в контакте с металлом суставного протеза может привести к тяжёлым неблагоприятным последствиям. В частности, износ в паре СВМПЭ/металл может привести к высвобождению сверхмелких частиц полиэтилена в окружающие протез ткани. В результате проникновения таких полиэтиленовых частиц между протезом и костью начинается вызванная макрофагами резорбция кости вокруг протеза, что приводит к разбалтыванию компонентов протеза, и, в конечном итоге, к необходимости повторной операции. Одним из способов повышения износостойкости СВМПЭ является нанесение на его поверхность защитных покрытий. В данной работе предложена новая методика нанесения на поверхность СВМПЭ тонких плёнок оксида графена (ОГ) с использованием плазмо-химической обработки в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении. В дополнении к защитным функциям графеноподобное покрытие приводит к повышению биосовместимости изделия [1]. Для исследования состава и структуры полученных покрытий использовали Фурье ИК спектроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. С помощью специально разработанных тестов измеряли износ и коэффициент трения модифицированных образцов в условиях, приближённых к реальным условиям эксплуатации ортопедических изделий.

Экспериментальная часть

Плоские образцы промышленно выпускаемого СВМПЭ (Chirulen 1020, POLY HI SOLIDUR, Германия) толщиной 5 мм и размером 15x15 мм² шлифовали с одной стороны перед модифицированием. Оксид графена (ОГ) готовили модифици-

рованным методом Хаммерса. Образцы СВМПЭ перед нанесением ОГ для повышения адгезии к покрытию обрабатывали в диэлектрическом барьерном разряде. Разряд зажигали подачей импульсного напряжения на высоковольтный электрод, покрытый кварцевым стеклом, (частота следования импульсов 1 кГц, амплитуда 15 кВ, длительностью импульса 5 мкс). Время обработки образцов варьировали от 60 до 300 сек. Тонкие плёнки ОГ наносили путем их осаждения на подложку из водно-спиртовых суспензий [2]. Типичная процедура подготовки суспензий для нанесения плёнок заключалась в смешивании ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующем ультразвуковом облучении в течение 30 мин при мощности 150 Вт.

ИК-спектры полного внутреннего отражения измеряли с помощью ИК Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой НПВО в диапазоне 4000–675 см⁻¹. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра PHI-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K_α излучение мощностью 300 Вт.

Для измерения износа и коэффициента трения модифицированных образцов применяли метод инверсии движений с возвратно-поступательным перемещением (ball-on-flat). Подвижным является плоский полимерный образец, погруженный в жидкость, находящуюся в камере, изготовленной из нержавеющей стали. Сопряженным верхним неподвижным образцом являлась сферическая головка эндопротеза тазобедренного сустава со стандартным диаметром шарика 28 или 32 мм, изготовленного из кобальт-хромового сплава (CoCr). Нагрузка прикладывалась вертикально к шарикам через двуплечий рычаг. Величину нагрузки определяли расчетным методом. В качестве рабочей жидкости использовали раствор Рингера. Силу трения, на основании которой рассчитывали коэффициент трения, в исследуемой паре измеряли тарированным пруж-

жинным динамометром через определенное число циклов. Износ определяли гравиметрическим методом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены фотографии исходного полимера (1а) и модифицированного путём плазмохимической обработки и нанесения ОГ (1б, 1в).

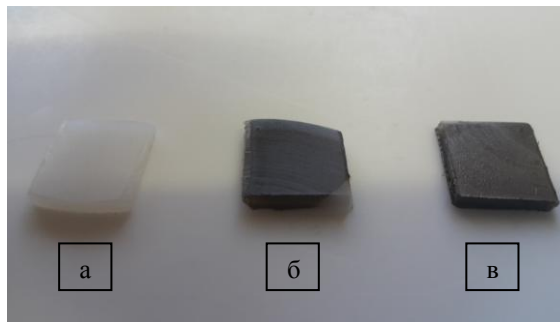


Рис. 1. Фотографии образцов СВМПЭ необработанного (а) и модифицированных путём плазменной обработки и нанесения оксида графена (б, в).

В ИК спектрах НПВО исходного образца наблюдали преимущественно линии поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям С-Н групп (2918, 2850, 1463, 1472 см^{-1}). После обработки в течение 3-5 мин в плазме диэлектрического барьерного разряда в ИК спектре появлялись дополнительные линии 1720 и 1640 см^{-1} , приписываемые карбонильным и эфирным кислородсодержащим группам. Т.е. плазменная обработка в диэлектрическом барьерном разряде приводила к окислению поверхностного слоя образца и образованию полярных кислородсодержащих групп, которые способны повысить адгезию поверхности полимера к оксиду графена. При нанесении оксида графена на поверхность модифицированного СВМПЭ в ИК спектрах НПВО наблюдались характерные для ОГ линии в диапазоне 3200-3700 см^{-1} , приписываемые валентным колебаниям гидроксильной группы. Полосу поглощения при 1730 см^{-1} приписывали к валентным колебаниям С=О в карбонильных группах и/или кетонах, а полосу поглощения при 1590 см^{-1} – к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. Наблюдали также характерные для ГО: полосу поглощения при 1360–1380 см^{-1} связываемую с колебанием связи С–ОН, полосу поглощения при 1220–1230 см^{-1} , связываемую с колебаниями эпоксидной группы С–О–С, и полосу по-

глощения при 1060–1080 см^{-1} , ассоциируемую обычно с фенил-гидроксильными группами. Таким образом, оксид графена, содержащий помимо всего прочего гидроксильные группы, может химически связываться с плазмообработанной подложкой путём, например, образования водородных связей (-C=O+H-O-).

В обзорном рентгеновском фотоэлектронном спектре исходного образца присутствовал в основном углеродный пик, а также слабый пик кислорода, отвечающий следовым количествам О. Плазмохимическая обработка, как и следовало ожидать, приводит к увеличению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС, до величины 15 ат. %. В спектре РФС высокого разрешения линия С1s исходного образца состояла из четко выраженного пика с максимумом при 285.0 эВ. Согласно литературным данным, пик с $E_{\text{св}} = 285.0$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. После плазмохимической обработки появлялся второй пик (287.0 эВ), который большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными (>C–O–C<) группами. Наконец, появление третьего пика (288 eV) и четвертого (289 эВ) пиков можно приписать гидроксильным (O–H) и карбонильным (–COOH) группам соответственно. Исследование механических характеристик образца до и после нанесения покрытия показало, что наличие слоя ГО на поверхности приводит к снижению коэффициента трения и повышению износостойкости образца СВМПЭ.

Заключение

С использованием плазмы диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении разработана методика формирования защитных плёнок оксида графена на образцы сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности, широко используемого при протезировании тазобедренного и коленного суставов. Показано, что нанесение графенового покрытия значительно улучшает эксплуатационные характеристики исследуемого полимера.

Данная работа была частично выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-00069а.

Список литературы

1. *Lingyan Feng, Li Wu, Xiaogang Qu. // Adv. Mater.* 2013. 25. P. 168–186.
2. *Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др. // Химия высоких энергий.* 2012. Т. 46. С.1-5.

PLASMA CHEMICAL ASSISTED DEPOSITION OF GREPHENE FILMS ON THE ORTHOPEDIC POLYMER MATERIALS

Victor N.Vasilets¹, Yuri M. Shulga², Sergey A. Baskakov², Gennady N. Savenkov¹, Vladimir I. Pakhaluk³, Maxim P. Evstigneev³.

¹V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia, vvasilets@yandex.ru

²Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia

³Sevastopol State University, Sevastopol, 299053, Russia

Plasma chemical treatment in atmospheric DBD discharge was used to deposit graphene based films in order to improve wear resistance, friction characteristics and biocompatibility of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene widely used for orthopedic applications. Chemical composition and structure of the surface layer before and after modification were characterized by XPS and FTIR ATR spectroscopy. Significant improvement of surface mechanical characteristics was found after testing of the samples in the conditions similar to real orthopedic applications.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ

А.А. Дешковская¹⁾, В.П. Комар²⁾, И.В. Скорняков²⁾

¹⁾Белорусский государственный экономический университет,
пр. Партизанский, 26, Минск, 220070, Беларусь

²⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ,
пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь

Метод ИК спектроскопии отражения (ИКСО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) использовались для получения информации о наличии в стеклах ионно-синтезированных слоев с участием имплантированных примесей. Объект исследования – кварцевые стекла, имплантированные ионами Na^+ , Li^+ , In^+ ($E=60-200$ кэВ, $F=10^{16}-10^{18}$ см^{-2}).

Введение

Ранее [1] на примере силикатных стекол простого и сложного элементного состава было показано, что с помощью ионной бомбардировки при соответствующем подборе энергий и флюенса можно вызвать не только сильные структурные изменения в приповерхностном слое стекла, но и фактически осуществить послойный синтез стекла в стекле. Позднее в этом направлении были проведены исследования с использованием широкого ряда примесей [2-6].

Поскольку ионная бомбардировка вызывает в стекле ряд различных по своей природе физико-химических процессов, для практического использования метода ионно-лучевой модификации в стеклотехнике необходимо иметь информацию не только о первоначальном состоянии поверхностного слоя стекла, но и о его способности реагировать на ионно-лучевые воздействия. Такая информация может быть получена на основе совместного анализа ИК спектров внешнего отражения (ИКСО) и ИК спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) исследуемых стекол.

Получение подобной информации для кварцевых стекол при различных условиях ионно-лучевой модификации явилось целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Предмет исследования – кварцевые стекла марок «КИ», «КВ», «КУ», модифицированные ионной бомбардировкой. Стекла «КИ», «КВ», «КУ» отличаются по способу их получения и концентрации примесей металла и гидроксильных групп.

Опытные образцы представляли собой плоско-параллельные полированные пластинки. Бомбардирующие ионы: Na^+ , Li^+ , In^+ . Область энергий: 60-200 кэВ, флюенс $10^{16}-10^{18}$ см^{-2} .

Спектроскопическое исследование опытных образцов до и после ионно-лучевой модификации проводилось на основе анализа ИКСО и МНПВО.

Метод МНПВО особенно полезен, когда необходимо без разрушения образца получить информацию о свойствах тонких имплантированных слоев, находящихся на различной глубине от поверхности. Обычные спектры поглощения такую информацию дать не могут.

ИКСО исследуемых стекол были получены с помощью спектрофотометра «Perkin-Elmer-180» с приставкой для отражения излучения. Угол падения ИК излучения на образец равен 20° . При тех же условиях для сравнения регистрировался спектр отражения от неимплантированной стороны каждого образца.

Спектры МНПВО записаны на спектрофотометре «UR-20» с использованием в приставке призм из KRS-5 с углом 60° . Глубина проникновения ИК излучения для анализируемой полосы при 1140 см^{-1} в спектре МНПВО составляла 1.03 мкм, для краев спектра при 400 и 1900 см^{-1} соответственно 3 и 0.6 мкм.

Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной задачи наибольший интерес представляет спектральная область $1900-400$ см^{-1} , где проявляются частоты основных колебаний атомов в молекулах окислов.

В спектральной области $1900-400$ см^{-1} ИК спектры отражения кварцевых стекол всех трех типов («КИ», «КВ», «КУ») характеризуются двумя интенсивными полосами, а именно: более интенсивной с максимумом $1120-1122$ см^{-1} (валентные колебания связей Si-O-Si) и менее интенсивной с максимумом около 475 см^{-1} (деформационные колебания связей Si-O). В спектрах МНПВО этим полосам внешнего отражения соответствуют полосы около 1140 и 485 см^{-1} .

Положение и интенсивность этих полос в спектрах отражения и МНПВО чувствительны к

ближайшему окружению атомной группировки Si-O-Si [7]. Поскольку в результате ионной бомбардировки это окружение меняется, то соответственно изменяется и положение указанных полос. Величина смещения их максимумов ($\Delta\nu$) в ИК спектрах отражения (минимумов в спектрах МНПВО) согласно [3] может быть использована как мера структурных нарушений, вызванных имплантацией, хотя природа этих нарушений может быть различной.

Ранее в работе [3] было показано, что доминирующая роль в изменении величины $\Delta\nu$ принадлежит химическим эффектам легирования, причем, важна не столько сама примесь, сколько ее способность взаимодействовать с окружением. Имплантация создает для этого наиболее благоприятные условия по сравнению с другими способами внедрения примесей, а именно:

1. Примесные атомы внедряются в стекло в ионизированном, а следовательно, более химически активном состоянии.
2. В процессе ионного внедрения в структурной сетке стекла генерируется большое число радиационных дефектов в виде разорванных связей, что облегчает встраивание в структурную сетку примесных атомов.
3. Атомное распыление приповерхностного слоя стекла, всегда сопутствующее ионной бомбардировке, повышает химическую активность поверхности стекла.

На рис. 1а показаны ИК спектры отражения кварцевых стекол до и после имплантации ионов Na^+ при разных энергиях и флюенсах. Как видно из рис. 1а и табл.1, имплантация обуславливает сдвиг обеих полос в сторону низших волновых чисел. Величина сдвига $\Delta\nu$ зависит от энергии и дозы внедренных ионов. Численные значения этих сдвигов для полос при 1120 и 475 см^{-1} приведены в таблице 1 (а и б).

Влияние энергии бомбардирующих ионов на положение основных полос в спектрах более значительно, чем влияние флюенса. Интенсивность основных полос в ИК спектрах отражения имплантированных стекол с ростом флюенса и энергии снижается (рис. 1). Эти результаты согласуются с ранее полученными данными для других ионов, имплантированных в кварцевые стекла [4].

При энергии ионов Na^+ $E=180$ кэВ и $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$, как видно из рис. 1а, появляется полоса при 950-1000 см^{-1} . Известно, что появление этой полосы свидетельствует о наличии в стекле нестиковых связей типа Si-O-X (где X – примесный атом).

Полоса в интервале 950-1000 см^{-1} появляется в ИКСО и при введении в кварцевые стекла второго компонента методом термического синтеза (высокотемпературной варки) и диффузии. ИК спектры отражения таких стекол приведены на рис. 1 (а, б) для сравнения с ИК спектрами имплантированных стекол. Увеличение концентрации Na в этих стеклах, как видно из табл. 2, вызывает смещение максимума основной полосы при 1120 см^{-1} в низкочастотную область.

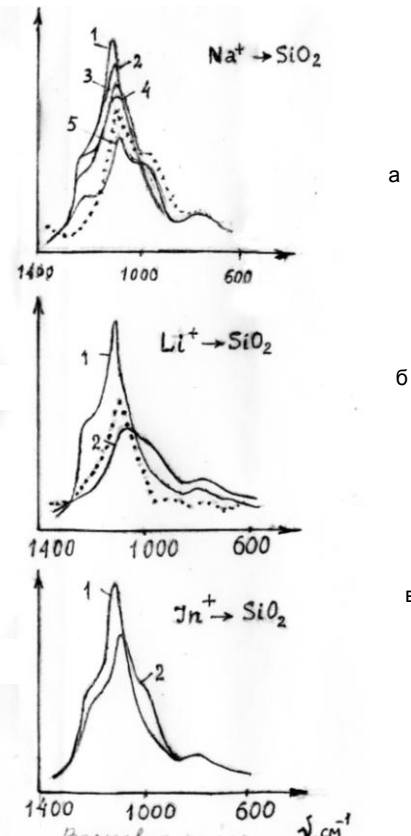


Рис. 1. ИК спектры отражения кварцевых стекол до (1) и после (2-5) имплантации:

- а) 1 – до имплантации Na^+
 2 – импл. Na^+ $E=60$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 3 – импл. Na^+ $E=100$ кэВ, $F=6,2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$
 4 – импл. Na^+ $E=180$ кэВ, $F=6,2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$
 5 – импл. Na^+ $E=180$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 б) ИК спектр стекла $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (термический синтез)
 1 – до имплантации Li^+
 2 – после имплантации Li^+ $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 в) ИК спектр стекла $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (термический синтез)

Табл. 1. Влияние флюенса (а) и энергии (б) ионов на положение полос при 1120 и 475 см^{-1} в ИКСО кварцевых стекол после имплантации Na^+ .

| а) | | | |
|-----------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| $E, \text{кэВ}$ | $F, \text{см}^{-2}$ | $\Delta\nu_{1120, \text{см}^{-1}}$ | $\Delta\nu_{475, \text{см}^{-1}}$ |
| 180 | $6,2 \cdot 10^{16}$ | 16 | 9 |
| 180 | $2 \cdot 10^{17}$ | 21 | 8 |
| б) | | | |
| $E, \text{кэВ}$ | $F, \text{см}^{-2}$ | $\Delta\nu_{1120, \text{см}^{-1}}$ | $\Delta\nu_{475, \text{см}^{-1}}$ |
| 100 | $6,2 \cdot 10^{16}$ | 6 | 5 |
| 180 | $6,2 \cdot 10^{16}$ | 16 | 9 |

Табл. 2. Влияние концентрации Na_2O в стеклах, полученных традиционным термическим синтезом на величину частотного сдвига ($\Delta\nu_{1120}$) полосы в ИК спектрах отражения.

| № п/п | Состав стекла | Частотный сдвиг $\Delta\nu_{1120, \text{см}^{-1}}$ |
|-------|--|--|
| 1 | $20\text{Na}_2\text{O} - 80\text{SiO}_2$ | 15 |
| 2 | $20,6\text{Na}_2\text{O} - 79,4\text{SiO}_2$ | 29 |
| 3 | $29,8\text{Na}_2\text{O} - 70,2\text{SiO}_2$ | 44 |

Аналогичный характер изменения частотного сдвига с ростом концентрации Na в стекле, а также появление полосы в интервале 950-1000 см^{-1} в спектрах термически синтезированных и имплантированных стекол дает основание сделать вывод об аналогичных структурных изменениях в стеклах при термическом и ионном синтезе.

Следует, однако, заметить, что отсутствие в спектре полосы при 950-1000 см^{-1} не всегда является показателем отсутствия ионного синтеза в стекле, поскольку, во-первых, эта полоса может попадать в область широкой интенсивной полосы при 1120 см^{-1} , во-вторых, ее отсутствие может быть обусловлено изменением пространственного положения синтезированного слоя вследствие распыления стекла.

Так, например, на рис. 1а, несмотря на высокую дозу имплантированного Na^+ ($E=60$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$), полоса при 950-1000 см^{-1} не разрешена на контуре полосы 1120 см^{-1} . На рис. 2 приведен концентрационный профиль Na в данном стекле, полученный на основе расчета, предложенного в работе [8]. Анализ этого профиля показывает, что из-за сильного распыления стекла при указанных условиях имплантации концентрационный пик натрия сильно сдвинут к поверхности. В результате в стекле остается лишь половина внедренной дозы, (т.е. $3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$).

Для остальных стекол, имплантированных ионами натрия (рис. 1а), наблюдался характерный для имплантации концентрационный профиль (рис. 2).

Этот пример показывает, что для интерпретации спектральных особенностей имплантированных стекол следует использовать результаты анализа профилей распределения имплантированных примесей в стекле, построенных с учетом процессов распыления.

На спектры МНПВО кварцевых стекол особенно значительное влияние оказывает характер пространственного распределения внедренных примесей. Эти спектры несут информацию о более глубоких слоях, находящихся внутри массивного образца. В спектрах МНПВО имплантированных стекол сдвиги полос при 1140 и 485 см^{-1} (соответствующих 1120 и 475 см^{-1} в спектрах отражения) более значительны по сравнению с полосами внешнего отражения (рис.3).

Такие смещения этих полос (по сравнению с данными ИКСО) особенно характерны для образцов, подверженных высокоэнергетичной имплантации легких ионов. Такую особенность можно объяснить тем, что в этом случае поверхность стекла оказывается почти неповрежденной, а наибольшие изменения состава и структуры происходят в слое стекла, расположенном на некоторой глубине от поверхности.

Поскольку распыление стекла при высокоэнергетичной имплантации малое, концентрационный профиль примеси почти не искажается.

Условия для ионного синтеза на некоторой глубине от поверхности в этом случае наиболее благоприятны.

Так, например, при имплантации натрия с энергией $E=60$ кэВ и дозой $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ частотный сдвиг полосы при 1140 см^{-1} не определяется,

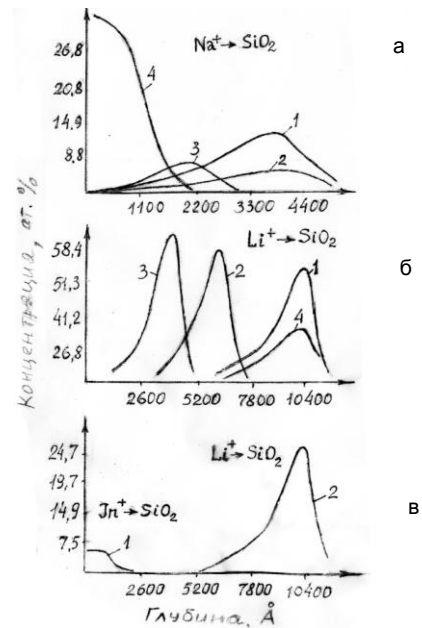


Рис. 2. Концентрационные профили имплантированных ионов Na^+ , Li^+ , In^+ в кварцевые стекла.

- а) 1 – $E=60$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 2 – $E=100$ кэВ, $F=6.2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$
 3 – $E=180$ кэВ, $F=6.2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$
 4 – $E=180$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 б) 1 – $E=200$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$
 2 – $E=100$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$
 3 – $E=60$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$
 4 – $E=200$ кэВ, $F=1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$
 в) 1 – $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2} (\text{In}^+)$
 2 – $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2} (\text{Li}^+)$

в то время, как при $E=180$ кэВ и $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$ смещение этой полосы составляет 45 см^{-1} (рис. 3).

При равных условиях имплантации следует учитывать вид внедренных ионов. Для кварцевых стекол, имплантированных ионами Li^+ и In^+ ($E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$) частотные сдвиги полосы при 1120 см^{-1} значительно отличаются. В ИКСО (рис.1 б, в) $\Delta\nu=37 \text{см}^{-1}$ для Li^+ и $\Delta\nu=7 \text{см}^{-1}$ для In^+ .

Причиной такого различия является сильное изменение концентрированного профиля In^+ в ионно-синтезированном слое из-за сильного распыления стекла тяжелыми ионами In^+ в процессе ионной бомбардировки.

Для сравнения на рис. 2 приведены концентрационные профили Li^+ и In^+ в кварцевом стекле. Как видно из рисунка, концентрационный профиль Li^+ не искажен распылением, глубина проникновения ионов Li^+ в стекло более 1 мкм. (Положение концентрационного пика – 10.343 Å, концентрация Li^+ в пике – 27.4 ат.%) Следовательно, большая толщина модифицированного слоя и высокая концентрация атомов лития являются причиной высокого частотного сдвига полосы 50 см^{-1} .

Сравнение ИКСО и МНПВО кварцевых стекол, имеющих ионно-синтезированные слои литиевых и натриевых стекол, с такими же спектрами стекол аналогичного состава, но полученных тради-

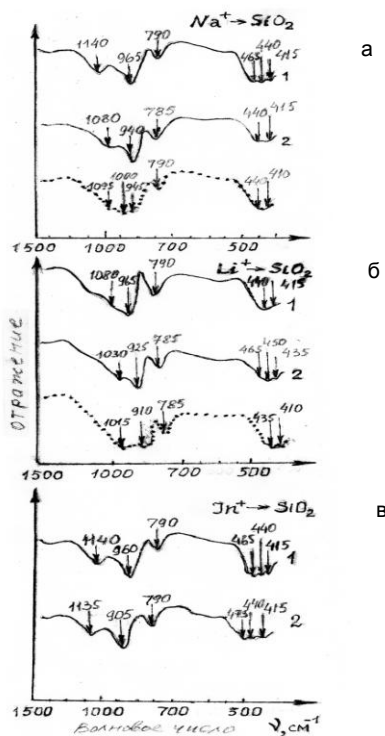


Рис. 3 Спектры МНПВО кварцевых стекол до и после имплантации Na^+ , Li^+ , In^+

- а) импл. Na^+ $E=180$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 б) импл. Li^+ $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 в) импл. In^+ $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$

1 и 2 - спектры термически синтезированных стекол $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

ционным методом термического синтеза, обнаружилось их подобие (рис.1,3). С ростом концентрации внедренных примесей это подобие усиливается. Описанные спектральные особенности сви-

детельствуют о протекании твердофазного синтеза в кварцевых стеклах при ионной бомбардировке.

Заключение

Метод ИКСО одновременно с методом МНПВО могут быть успешно использованы для получения информации о наличии ионного синтеза в стеклах и о его эффективности.

Поскольку эффекты, сопровождающие ионную бомбардировку, влияют на пространственное положение ионно-синтезированных слоев в стеклах, при интерпретации ИК спектров имплантированных стекол необходимо одновременно с ними анализировать концентрационные профили распределения внедренных примесей, учитывающие процессы распыления стекол.

Список литературы

1. *Deshkovskaya A.* // G. of Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38-39. P. 63-67.
2. *Дешковская А., Комар В., Скорняков И.*: в кн. «Радиационно стимулированные явления в твердых телах», 1980. Свердловск.
3. *Дешковская А., Комар В., Скорняков И.* // Физика и химия стекла. 1984. № 10. С. 586.
4. *Deshkovskaya A.* // Rad. Effects. 1987. V. 103. № 1-4. P. 149-156.
5. *Deschkovskaya A.* // Glastechn. Berichte. 1986. V. 59. № 11. P. 326-331.
6. *Deshkovskaya A.* // Phys. and Chem. of Glasses. Part B. 2008. V. 49. № 4. P. 188-191.
7. *Сидоров Т.А.* // Прикладная спектроскопия. 1967. Т. 7. № 3. С. 376-381.
8. *Biersark I., Haggamark L.* // Nucl. Instr. Meth. B. 1980. V.174. P. 275.

SPECTROSCOPIC STUDY OF FUSED SILICA AFTER ION BEAM MODIFICATION

A. Deshkovskaya¹, V. Komar², I. Skornyakov²

¹Belarusian State University of Economy, Minsk, aldesch@mail.ru

²B.I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus,
68 Nezalezhnasci ave., Minsk, 220072, Belarus

Experimental glass samples were subjected to ion beam treatment with energy $E=60-200$ keV with fluence $F=10^{16}-10^{18} \text{см}^{-2}$ and current density $j < 1 \text{мкА/см}^2$. Na^+ , Li^+ , In^+ were used as bombarding ions. The existence of general spectral similarity in ion beam synthesized and thermally synthesized glasses allows one to draw the conclusion about analogous structure changes in these glasses resulting from thermal and ion beam synthesis.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко
 Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
 пр. Науки, 45, Киев, 03028, Украина,
 venger@isp.kiev.ua, konakova@isp.kiev.ua, hel_ljo@voliacable.com, matveeva@isp.kiev.ua,
 nelyuba@ukr.net, shynkarenko@gmail.com

Гетеросистемы с фуллеритовыми пленками C_{60} были получены методом конденсации сублимированного пучка фуллеренов на неподогретые подложки Si. Для контроля поверхности и состава пленок использованы атомно-силовая микроскопия, комбинационное рассеяние света, измерение изгиба гетеросистем и модуляционная спектроскопия электроотражения света. Выявлены особенности и установлены преимущества использования мощного кратковременного СВЧ излучения в сравнении с термическим отжигом, ультрафиолетовым и γ - облучением, гелиевой плазмой для приведения гетеросистем в равновесное состояние и улучшения их электронных параметров. Определены коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны пленок под действием внутренних механических напряжений.

Введение

Разработка технологии изготовления фуллеренов в виде пленочного материала (фуллерита) расширила возможности его использования в различных областях науки и нанотехнологий. Практическое использование гетеросистем с фуллеренами также постоянно расширяется [1]. Среди известных фуллеренов наиболее устойчивы и симметричны C_{60} . Твердотельные структуры на их основе являются новым перспективным материалом для электроники, сенсорной техники и биомедицины. Физические свойства гетеросистем с пленками C_{60} определяются условиями их изготовления и внешними воздействиями [2, 3]. Модификация свойств гетеросистем проводится обычно с целью улучшения их электронных параметров и характеристик приборов на их основе.

Процесс выращивания гетероэпитаксиальных пленок всегда сопровождается возникновением внутренних механических напряжений (ВМН) как в пленке, так и в подложке. Наличие ВМН в гетеросистеме приводит к различным физическим эффектам: от изменения зонной структуры контактирующих материалов до появления структурных дефектов на границе раздела, что существенно влияет на электронные свойства ее полупроводниковых гетерокомпонент. Ранее для уменьшения напряжений в гетеросистемах с фуллеренами C_{60} мы использовали термический отжиг, γ - или ультрафиолетовое облучение [3] и гелиевую плазму [2]. При плазменной обработке молекулы C_{60} не распадались, но толщина пленок уменьшалась, ВМН возрастали, а фуллерены полимеризовались с ростом ее длительности [2]. При других видах обработки гетеросистем ВМН уменьшались, но фуллерены распадались с образованием аморфных **a-C** фаз [3].

Роль мощного микроволнового излучения в уменьшении ВМН и улучшении характеристик полупроводниковых приборов хорошо известна [4]. Впервые для гетеросистем с фуллеренами мы использовали его с целью улучшения омических контактов к пленкам C_{60} в полимере [5] и для получения гетеросистем с фуллеренами без деформации изгиба [6]. Цель настоящей работы заключалась в выявлении особенностей и установлении преимуществ использования мощного кратковременного СВЧ излучения для уменьше-

ния напряжений в гетеросистемах при улучшении электронных параметров C_{60} пленок и полупроводниковой подложки в границе раздела.

Основная часть

Низкая температура сублимации фуллеренов C_{60} (350°C) позволяет довольно просто получать их в виде пленочного материала на различных подложках. Гетеросистемы с фуллеритовыми пленками были изготовлены конденсацией в вакууме молекулярного пучка фуллеренов C_{60} методом их термической сублимации из танталовой эффузионной ячейки Кнудсена, нагрев которой осуществлялся резистивным методом. Подложки из кремния специально не подогревали с целью уменьшения ВМН в гетеросистеме за счет устранения термической составляющей. Скорость роста пленки и ее состав задавали изменением температуры испарителя C_{60} и расстоянием между ним и подложкой. Это позволяло получать как фуллеритовые пленки, так и композитные, содержащие другие углеродные фазы [7].

В работе представлены результаты исследования однофазных фуллеритовых пленок C_{60} без дополнительных углеродных фаз. Наноморфологию поверхности контролировали атомно-силовой микроскопией (АСМ) в атомно-силовом микроскопе Nanoscope IIIa. Пленки без дополнительных включений имели гладкую поверхность с размером зерен 30-50 нм (рис. 1а). При появлении других фаз она становилась более грубой. Состав пленок контролировали по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), измеренным на двойном монохроматоре ДФС-24 в геометрии на отражение. Спектры регистрировали в режиме счета фотонов охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-16 до и после облучения образцов СВЧ излучением частотой 2.45 ГГц, удельной мощностью 1.5 Вт/см^2 в течение 1 - 10 с. Доза облучения набиралась дискретно по 1 - 2 с. В процессе облучения образцы не нагревались. Для контроля использовали наиболее интенсивные линии КРС при 1425 , 1470 и 1575 см^{-1} (рис. 1б). Они отражают колебательные моды молекул C_{60} с симметрией H_g , A_g и H_g , соответственно. Линии 1425 и 1575 см^{-1} соответствуют колебаниям гексагонов в молекуле C_{60} , а самая интенсивная линия 1470 см^{-1} – колебаниям пентагонов. Вид спек-

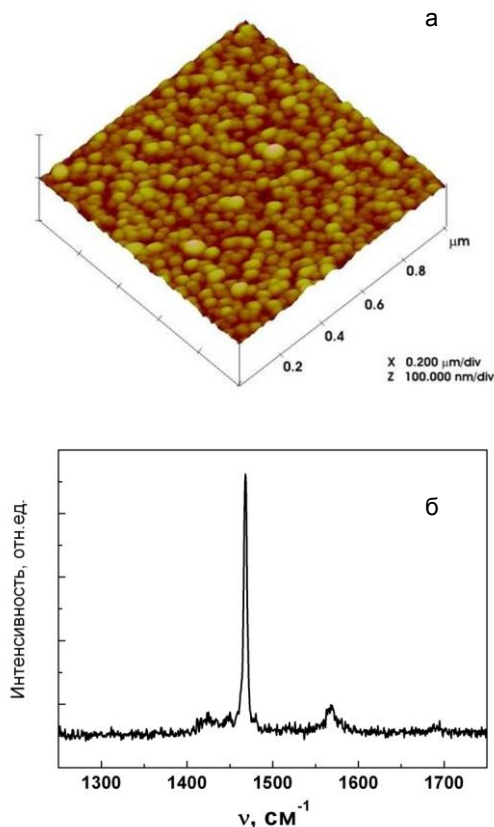


Рис. 1. АСМ изображение поверхности (а) и спектры КРС (б) пленки C_{60} на подложке Si.

ров КРС не зависел от длины волны возбуждающего света (488 или 514.5 нм). СВЧ облучение не изменяло вид поверхности пленок и КРС спектры, так как дополнительные фазы на поверхности пленки и полосы в спектрах КРС не появлялись. При других видах облучения (гамма, лазерное) и термическом отжиге в атмосферной среде фуллерены распадались с образованием графитоподобной или алмазоподобной фаз. При этом в спектрах КРС появлялись широкие полосы в области 1360 см^{-1} (D - disorder) и 1600 см^{-1} (G - grafitic). Распад пленок не наблюдался при нанесении защитного покрытия GeO_x на поверхность фуллеритовой пленки [3]. Но гетеросистемы с защитными покрытиями поверхности фуллеритовой пленки не могут быть использованы в качестве сенсоров различных газов. Пленки сохраняли свой состав также при отжиге или УФ облучении образцов в вакууме из-за отсутствия кислорода, который способствует обычно распаду молекул C_{60} .

До и после СВЧ облучения знак и величину ВМН в пленке определяли из профиля изгиба гетеросистемы, записанного на профилометрах M-201 или Talesurf - 4. Расчет величины ВМН σ проводили по формуле $\sigma = Ed^2[6(1 - \nu)Rt]^{-1}$, где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки, d – ее толщина, t – толщина пленки, определяя радиус изгиба $R = m^2(8l)^{-1}$, где l – стрела прогиба, m – хорда, соединяющая концы дуги окружности. В пленке присутствуют напряжения

сжатия, если она находится на выпуклой стороне подложки. Поскольку постоянная решетки фуллерита C_{60} почти в 2 раза больше, чем у кремния, то в пленке возникали напряжения сжатия. В исходных образцах величина ВМН определялась толщиной пленки (рис. 2). Под действием СВЧ облучения напряжения релаксировали. Через 10 с СВЧ обработки гетеросистемы выпрямились, значит, напряжения в них исчезли. Состав и структура пленок при этом не изменились, а электронные параметры пленки и подложки на границе раздела в гетеросистеме улучшились.

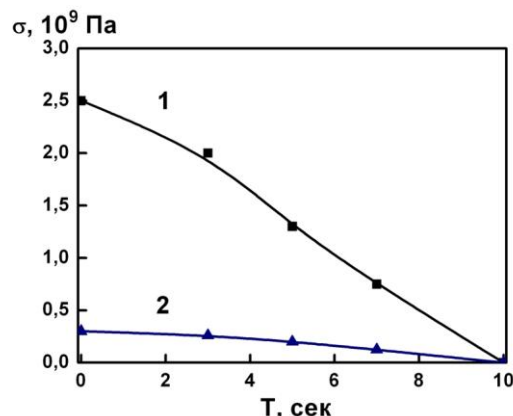


Рис. 2. Зависимость внутренних механических напряжений от длительности СВЧ обработки в пленках разной толщины: 0.35 мкм (1) и 2 мкм (2).

Для их определения использовался метод модуляционной спектроскопии электроотражения света (ЭО). По сравнению с классической спектроскопией поглощения или отражения света он имеет существенные преимущества: более высокую разрешающую способность, так как его сигнал регистрируется только в области прямых переходов в критических точках зоны Бриллюэна и при удалении от них исчезает. Метод ЭО позволяет получить информацию об изменении зонной структуры полупроводника и его электронных параметрах при внешних воздействиях. Параметр уширения спектра Γ определяется диссипативной частью собственной энергии электрона, возбужденного светом для его перехода из валентной зоны в зону проводимости. Методом ЭО определяли ширину запрещенной зоны E_g для разных переходов в зонной структуре полупроводника, тип его проводимости, подвижность μ и время энергетической релаксации τ возбужденных светом носителей заряда. Увеличение μ и τ , уменьшение Γ свидетельствуют об улучшении электронных параметров полупроводника, а изменение E_g – об изменении ВМН в нем.

Измерения спектров ЭО до и после СВЧ облучения проведены в слабополевом режиме электролитическим методом в ячейке с 0.1 нормальным раствором хлористого калия при комнатной температуре. Сдвиг сигнала ЭО в облученной гетеросистеме для пленки в сторону меньших энергий для обоих переходов (рис. 3а), а для подложки в сторону больших (рис. 3б) объясняется релаксацией ВМН сжатия в пленке и растягивающих в подложке. По результатам измене-

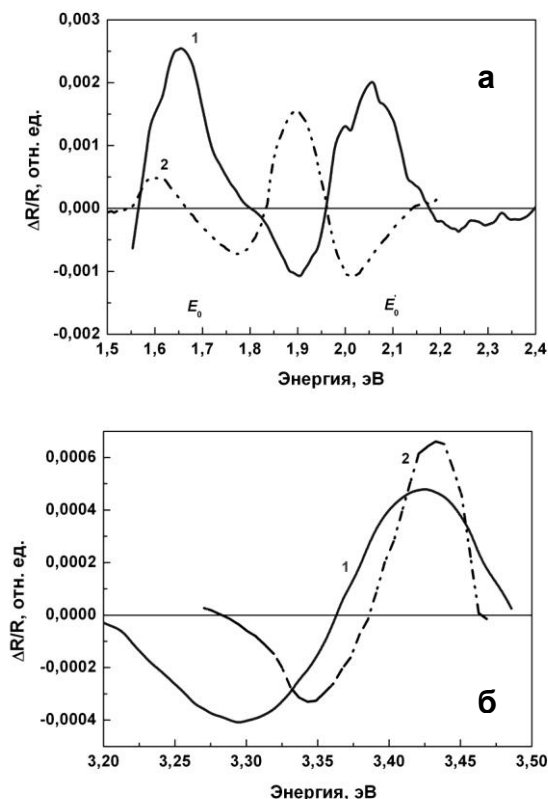


Рис. 3. Исходные спектры электроотражения (1) и после СВЧ облучения (2) для пленки (а) и подложки (б).

ния E_g и ВМН в пленках под действием СВЧ облучения определено изменение E_g для перехода E_0 ($-2.8 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па) и $-4.2 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па для E_0' перехода.

Из таблицы следует улучшение структурного совершенства пленок после их кратковременного микроволнового облучения: уменьшение Γ в 4 раза, увеличение в 5 раз τ и подвижности ($\mu = e\tau/m^*$), а также полная релаксация ВМН.

Заключение

Для исследования гетеросистем с пленками C_{60} использован комплекс экспериментальных

Таблица. Электронные параметры и ВМН фуллеритовых пленок

| облучение | E_g , эВ | Γ , мэВ | τ , 10^{-15} с | σ , 10^8 Па |
|-----------|------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| до | 1.700 | 235 | 2.8 | 2.5 |
| после | 1.628 | 63 | 10.8 | 0 |

методов: атомно-силовая микроскопия, Фурье и КРС спектроскопия, модуляционная спектроскопия ЭО света, измерение изгиба гетеросистем для определения знака и величины ВМН в гетеросистеме. Выявлены особенности и показано преимущество кратковременного действия (8 - 10 с) СВЧ излучения частотой 2.45 ГГц, удельной мощностью 1.5 Вт/см^2 на гетеросистемы с фуллеренами C_{60} в сравнении с другими видами воздействия на гетеросистемы (термический отжиг, УФ и γ -облучение, гелиевая плазма): полная релаксация ВМН, понижение дефектности границы раздела при сохранении состава пленки вследствие отсутствия распада молекул C_{60} в гетеросистеме.

Список литературы

1. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э. // Нанотехнологии: Наука и производство. Минск. 2009. № 32. С. 12.
2. Kolyadina E.Y., Matveeva L.A., Neluba P.L., Shlapatskaya V.V. // Materials Science and Engineering Technology. 2013. № 2-3. P. 144-149.
3. Венгер Е.Ф., Колядина Е.Ю., Матвеева Л.А. и др. // Наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск. 2014. С. 183-189.
4. Belyaev A.E., Venger E.F., Ermolovich I.B. et al. // Effect of Microwave and Laser radiations on the parameters of Semiconductor Structures. Kiev. Intas. 2002. 191 p.
5. Колякова Р.В., Матвеева Л.А., Нелюба П.Л. и др. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Сборник научных трудов. Минск. 2006. С. 247-258.
6. Венгер Е.Ф., Колякова Р.В., Матвеева Л.А. и др. // Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск. 2013. С. 227-233.
7. Нелюба П.Л. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2011. №6. С. 31-35.

FEATURES OF INTERACTION OF FULLERENES WITH MICROWAVE RADIATION

E.F. Venger, R.V. Konakova, E.Yu. Kolyadina, L.A. Matveeva, P.L. Nelyuba, V.V. Shynkarenko
 V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, pr. Nauki, 41, 03028, Ukraine,
 venger@isp.kiev.ua, konakova@isp.kiev.ua, hel_ljo@voliacable.com, matveeva@isp.kiev.ua,
 nelyuba@ukr.net, shynkarenko@gmail.com

Heterosystems with C_{60} fullerenes were obtained by thermal sublimation method of microcrystalline C_{60} powder from effusion tantalum cell in vacuum at a pressure of 10^{-4} Pa onto non-heated silicon substrates. Composition, structural perfection and electronic properties, internal mechanical stresses in the films and the substrate at the interface, the influence on them of electromagnetic radiation (frequency of 2.45 GHz, power of 1.5 W/cm^2) were studied. Investigations were carried out by atomic force microscopy, Raman spectroscopy, electroreflectance modulation spectroscopy and heterosystems profilography to determine the sign and magnitude of mechanical stresses. There was the possibility of obtaining heterostructures with fullerenes without mechanical stress and the decomposition of the C_{60} molecules in the film. Improvement of electronic properties of the films and the substrate was determined by the shift and value of transition energy E_g . This decreases the phenomenological broadening parameter Γ , increases the energy relaxation time of charge carriers τ and their mobility μ . For the first time determined the change of the fullerenes band gap depending on availability of internal mechanical stresses in the film: $-2.8 \cdot 10^{-10}$ eV/Pa and $-4.2 \cdot 10^{-10}$ eV/Pa for E_0 and E_0' transitions, respectively.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ТЕНЗОТЕРМОЭДС И ТЕНЗОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТРАНСМУТАЦИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ И ОБЫЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Г.П. Гайдар

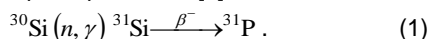
*Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, Киев, 03680, Украина, gaydar@kinr.kiev.ua*

Представлены экспериментальные данные по измерению тензотермоэдс и тензосопротивления трансмутационно легированных и обычных кристаллов n-Si, подвергнутых высокотемпературному отжигу при $T = 1200$ °С в течение 2 и 72 ч и охлаждавшихся от температуры отжига до комнатной со скоростями 1, 15, 1000 °С/мин. Показано, что анизотропия термоэдс увлечения в опытах с трансмутационно легированным кремнием при 85 К ($\vec{X} // \nabla T // [001]$) ($X \geq 0,8$ ГПа) вследствие действия высокотемпературного отжига сильно возрастает.

Введение

Монокристаллы кремния, используемые в микроэлектронике и приборостроении, существенно изменяют свои физические характеристики под влиянием различных физических воздействий [1]. Проблема управления физическими свойствами полупроводников посредством различных обработок особенно актуальна относительно кремния в связи с разработкой новых технологических материалов и приложений [2, 3], что обуславливает необходимость поиска новых технологических процессов получения кристаллов кремния повышенного качества.

Одним из принципиально важных путей улучшения качества полупроводниковых кристаллов есть разработка и практическое освоение методов их легирования, которые могли бы обеспечивать однородное по объему распределение легирующих примесей при сохранении структурного совершенства кристалла. В связи с этим заслуживает внимания одно из важных направлений технологии получения однородных по распределению фосфора кристаллов кремния – метод трансмутационного легирования. Суть метода сводится к тому, что в процессе облучения тепловыми нейтронами изотоп кремния ^{30}Si сначала переходит в ^{31}Si , а потом – в фосфор ^{31}P в соответствии с ядерной реакцией [4]:



Период полураспада промежуточного продукта (т.е. β -радиоактивного изотопа ^{31}Si) составляет 2,6 ч. Следует заметить, что реакция трансмутации (n, γ) при взаимодействии тепловых нейтронов с кремнием, реализуется для всех его естественных изотопов: ^{28}Si (92,18 %), ^{29}Si (4,70 %) и ^{30}Si (3,12 %), однако лишь реакция (1) приводит к образованию примесных атомов фосфора.

Однородность удельного сопротивления по объему трансмутационно легированных (ТЛ) монокристаллов кремния диаметром ~ 80 мм и длиной 600 мм в среднем составляет ± 5 % от заданной величины [5]. При этом типичный разброс по объему находится в пределах 3 - 10 %, а по радиусу слитка не превышает 1 %.

В работе [6] было показано, что характерные для ТЛ кристаллов кремния дефекты, полностью не устраняемые посредством технологического

отжига (при 800 °С в течение 1,5 - 2 часов) и не оказывающие заметного влияния на электронную подсистему, изменяют, однако, существенным образом те эффекты, которые протекают в объеме ТЛ кристаллов с участием длинноволновых фононов.

Надлежало выяснить, сохраняются ли эти дефекты в трансмутационно легированных кристаллах кремния после их высокотемпературного отжига (при 1200 °С), широко применяемого в исследовательской работе и при создании приборов на основе Si, а также – как такой отжиг может влиять на термоэдс увлечения, для которой существенны длинноволновые фононы в условиях их рассеяния.

С этой целью изучалось влияние высокотемпературного отжига и разных режимов охлаждения на некоторые термоэлектрические характеристики ТЛ и обычных (выращенных из расплава) кристаллов кремния.

Основная часть

Для исследования трансмутационно легированных кристаллов n-Si (концентрация носителей заряда $n_e = 6,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) использовано два режима отжига: А (при температуре $T = 1200$ °С в течение $t = 2$ ч) и Б (при $T = 1200$ °С в течение $t = 72$ ч), а для изучения обычных кристаллов кремния, легированных примесью фосфора в процессе их выращивания из расплава ($n_e = 1,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), использован только отжиг типа А и охлаждение от температуры отжига до комнатной с двумя скоростями: $v_{\text{охл}} = 1$ °С/мин (медленное охлаждение) и $v_{\text{охл}} = 1000$ °С/мин (быстрое).

Тензотермоэдс увлечения измерялась при $T = 85$ К на ТЛ (рис. 1) и обычных (рис. 2) образцах в условиях $\vec{X} // \nabla T // [001]$ ($0 \leq X \leq 0,8$ ГПа, где X – механическое напряжение сжатия, ∇T – градиент температуры).

Фононные составляющие термоэдс увлечения α_0^ϕ и α_∞^ϕ – для недеформированного и, соответственно, сильно деформированного в условиях $\vec{X} // \nabla T // [001]$ ("двухдолинного") n-Si – находим из выражения

$$\alpha^\phi = \alpha_{\text{эсп}} - \alpha^e, \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{эксн}}$ – экспериментально измеряемые значения термоэдс увлечения, а $\alpha^{\circ} = \frac{k}{e}(2 - \xi^*)$ – электронная (диффузионная) составляющая термоэдс, определяемая приведенным химпотенциалом $\xi^* = \xi/kT$; $k/e = 86$ мкВ/град; ξ – химический потенциал.

Используя полученные экспериментальные данные по тензосопротивлению $\rho = f(X)$ и тензотермоэдс увлечения $\alpha_{\text{эксн}} = \varphi(X)$, можно найти значение тензосопротивления в насыщении $\rho_{\infty}^{[001]}/\rho_0$, а, следовательно, и параметр анизотропии подвижности $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ (где μ_{\perp} и μ_{\parallel} – подвижность носителей заряда поперек и вдоль главной оси эллипсоида соответственно), согласно формуле:

$$K = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[001]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (3)$$

а также значения α_0^{ϕ} и α_{∞}^{ϕ} , согласно (1) с учетом того, что электронная составляющая термоэдс практически не зависит от давления. Совокупность этих данных обеспечивает определение параметра анизотропии термоэдс увлечения M , согласно выражению:

$$M = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha^{\circ}}{\alpha_{\infty} - \alpha^{\circ}} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^{\phi}}{\alpha_{\infty}^{\phi}} - 1}, \quad (4)$$

как для исходного состояния обычных и ТЛ образцов, так и для образцов, проходящих надлежащие термоотжижки и охлаждения.

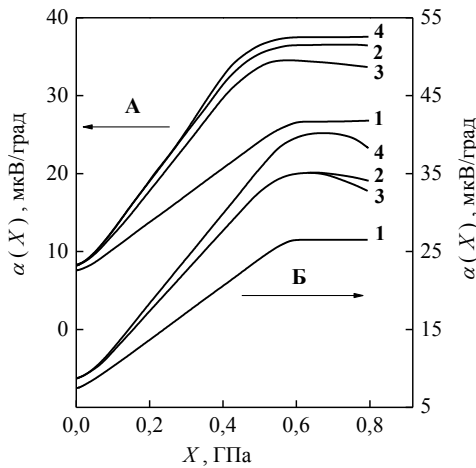


Рис. 1. Тензотермоэдс трансмутационно легированного n-Si. А – $T = 1200$ °С, $t = 2$ ч. Б – $T = 1200$ °С, $t = 72$ ч. 1 – исходный; 2, 3, 4 – $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$ °С/мин соответственно.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что термоэдс, и особенно тензотермоэдс (рис. 1), как при режиме отжига А, так и при режиме отжига Б (и любых скоростях охлаждения) только возрастает по сравнению с соответствующими данными, измеренными на ТЛ образцах в исходном состоянии.

Как оказалось, высокотемпературный отжиг типа А и Б и различные режимы охлаждения так-

же существенно влияют на тензосопротивление $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ в ТЛ кристаллах n-Si (рис. 2).

Установлено, что непродолжительный (2 ч) высокотемпературный (1200 °С) отжиг Т n-Si при быстром (кривая 4, рис. 2А) и медленном (кр. 2, рис. 2А) охлаждениях уменьшает анизотропию

рассеяния носителей заряда $K_{\tau} = \frac{K_m}{K} = \frac{\langle \tau_{\parallel} \rangle}{\langle \tau_{\perp} \rangle}$, а

при охлаждении со скоростью 15 °С/мин (кр. 3, рис. 2А) приводит к заметному снижению общей концентрации носителей и введению глубоких донорных центров, которые характеризуются специфичным изменением (уменьшением) [6] глубины залегания в запрещенной зоне с повышением давления. При этом для n-Si

$K_m = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = \frac{0,91}{0,191} \cong 4,76$ – параметр анизотропии

эффективной массы; m_{\parallel} и m_{\perp} – циклотронные эффективные массы для отдельно взятого изоэнергетического эллипсоида вдоль длинной оси и перпендикулярно к ней соответственно; τ_{\parallel} и τ_{\perp} – компоненты тензора времени релаксации при отсутствии магнитного поля в линейном приближении.

Также с образованием глубоких донорных центров связано отсутствие насыщения эффекта тензосопротивления в охлажденных с любой скоростью (после термической обработки в режиме Б) трансмутационно легированных кристаллов кремния (кр. 2–4, рис. 2Б).

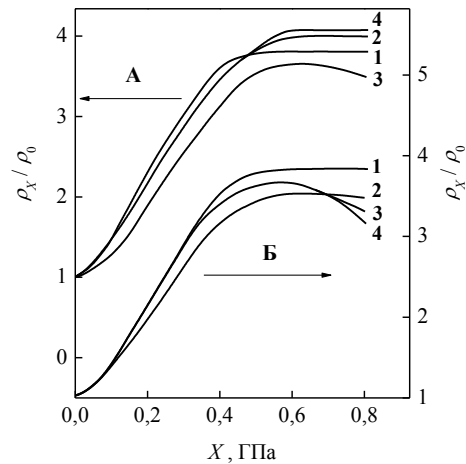


Рис. 2. Тензосопротивление трансмутационно легированного n-Si при 77 К. А – $T = 1200$ °С, $t = 2$ часа. Б – $T = 1200$ °С, $t = 72$ часа. 1 – исходный; 2, 3, 4 – $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$ °С/мин соответственно.

В отличие от данных по тензотермоэдс, измененных в опытах с ТЛ кристаллами n-Si (рис. 1), тензотермоэдс в обычных кристаллах Si (по крайней мере, после отжига типа А с последующей скоростью охлаждения 1000 °С/мин) проявляет лишь тенденцию к повышению своей величины (кривая 3, рис. 3а) по сравнению с данными для образца в исходном состоянии (кр. 1, рис. 3а), а при $\nu_{\text{охл}} = 1$ °С/мин зависимость тензотермоэдс от X (кр. 2, рис. 3а) располагается значительно ниже исходной кривой 1 (рис. 3а).

Еще менее заметное влияние оказывает отжиг типа А (при обеих скоростях охлаждения – 1 и 1000 °С/мин) на тензосопротивление $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ (рис. 3б).

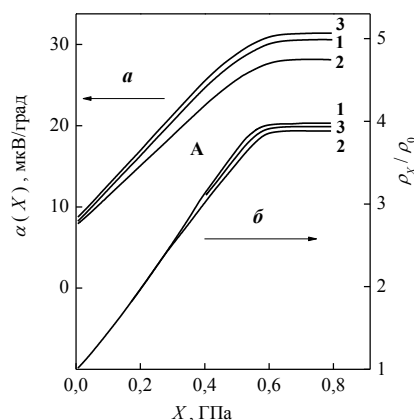


Рис. 3. Тензотермоэдс и тензосопротивление n-Si, легированного из расплава при выращивании. А – $T = 1200$ °С, $t = 2$ часа. 1 – исходный; 2, 3 – $v_{охл} = 1, 1000$ °С/мин соответственно.

Заключение

Установлено, что увеличение тензотермоэдс в ТЛ кристаллах под влиянием термообработки сопровождается 30 - 40 % возрастанием анизотропии термоэдс увлечения М (по сравнению с величиной этого параметра в исходных кристаллах). В обычных же кристаллах n-Si отжиг типа А при скорости охлаждения 1 °С/мин приводит к снижению параметра анизотропии М (по сравнению с исходными кристаллами) примерно в ~ 1,2 раза.

Характерно, что изменения параметра анизотропии термоэдс увлечения М происходят (в обо-

их случаях) при практически неизменных значениях параметра анизотропии K . Из этого следует, что указанные выше отжики влияют на структуру лишь мелких дефектов, соизмеримых по размерам с длиной волны фононов, ответственных за эффект увлечения, и уступающих по размерам де-бройлевской длине волны электронов, эффективно "оглабающих" эти дефекты.

Список литературы

1. Таланин В.М., Таланин И.Е. Микродефектная структура полупроводникового кремния // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2002. № 4. С. 4-15.
2. Oda S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices // Materials Science and Engineering B. 2003. V. 101, № 1-3. P. 19-23.
3. Vanhellemont J., Simoen E. Brother Silicon, Sister Germanium // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154, № 7. P. H572-H583.
4. Баранский П.И., Бугай А.А., Гирий В.А., Фалькевич Э.С., Шаховцов В.И. Трансмутационное легирование кремния: получение, физические свойства, применение. Киев: Институт физики АН УССР, 1984. 60 с.- (Препринт / Академия наук УССР, Институт физики; № 28).
5. Janus H.M., Malmros O. Application of thermal neutron irradiation for large scale production of homogeneous phosphorus doping of float zone silicon // IEEE Transaction on Electron Devices. 1976. V. 23. № 8. P. 797-802.
6. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію // Термоелектрика. 2012. № 1. С. 5-12.
7. Баранський П. І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. Луцьк: Надстир'я, 2000. 279 с.

INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE ANNEALING ON THE TENSO-THERMOELECTROMOTIVE FORCE AND TENSORESISTANCE OF TRANSMUTATION DOPED AND CONVENTIONAL SILICON CRYSTALS

G.P. Gaidar

Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,
47, prospect Nauky, Kyiv, 03680, Ukraine, gaidar@kinr.kiev.ua

The experimental data on measuring of tenso-thermoelectromotive force and tensorsistance of transmutation doped and conventional n-Si crystals, which subjected to high-temperature annealing at $T = 1200$ °С during 2 and 72 h, and cooled from the annealing temperature to the room one with 1, 15, 1000 °С rates, were presented. The drag tenso-thermo-emf was measured at $T = 85$ K on the transmutation doped and conventional samples in conditions of $\vec{X} // \nabla T // [001]$, $0 \leq X \leq 0.8$ GPa, where X is the compression mechanical stress, ∇T is the temperature gradient. It was established that the high-temperature treatment ($T = 1200$ °С, $t = 2$ h, $v_{cl} = 1$ and 1000 °С/min) of the transmutation doped n-Si leads to the change in the scattering conditions of charge carriers in comparison with the initial crystals (the anisotropy of scattering $K_r = \langle \tau_{||} \rangle / \langle \tau_{\perp} \rangle$ is significantly reduced). It was found that in transmutation doped n-Si samples the high-temperature treatment in all the cases studied (at $T = 1200$ °С during 2 and 72 h and all cooling rates $v_{cl} = 1, 15, 1000$ °С/min) leads to increased of tenso-thermo-emf that is accompanied by 30 ÷ 40 % increase in the anisotropy of drag thermo-emf M in comparison with the initial crystals.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРАНСМУТАЦИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Г.П. Гайдар¹⁾, П.И. Баранский²⁾

¹⁾Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, Киев, 03680, Украина, gaydar@kinr.kiev.ua

²⁾Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины,
пр. Науки, 45, Киев, 03680, Украина

Обнаружено, что при высокотемпературном отжиге при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и скорости охлаждения $15^\circ\text{C}/\text{мин}$, а также в течение 72 ч и всех исследованных скоростях охлаждения ($\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000^\circ\text{C}/\text{мин}$) в объеме трансмутационно легированных кристаллов n-Si происходит генерация глубоких донорных центров. Установлено, что максимальное значение времени жизни носителей заряда среди всех исследуемых термообработок имеют кристаллы, отжигавшиеся при 1200°C в течение 72 ч и охлажденные со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Введение

Метод нейтронного трансмутационного легирования базируется на ядерных преобразованиях изотопов полупроводниковых материалов при увлечении ими медленных (тепловых) нейтронов [1]. Отличие трансмутационного легирования (ТЛ) кремния от других методов состоит в том, что примесь (фосфор) не вводят в Si извне, а она образуется в процессе облучения. В обычных металлургических методах легирования, когда примесь вводится в расплав с последующим ростом кристалла, сложности получения однородного распределения примесей связаны как с неустойчивостью фронта кристаллизации кристаллов, так и с неминуемым градиентом температуры в выращиваемом слитке между его центром и периферией. Эти сложности особенно резко возрастают при увеличении диаметра слитков.

По сравнению с Si, легированным через расплав, ТЛ Si имеет ряд преимуществ: примесь распределяется однородно по сечению и объему слитка; отсутствие микро неоднородностей в распределении примеси; возможность с высокой точностью (1 % и выше) контролировать уровень легирования; возможность точно контролировать содержание примесей тяжелых элементов. Эти преимущества обусловлены равномерным распределением изотопов Si в материале мишени, однородностью нейтронного потока, а также тем, что нейтроны в Si имеют значительную длину пробега.

В работе [2, 3] было показано, что в ТЛ кристаллах n-Si с примесью фосфора (в отличие от кристаллов n-Si, легированных этой же примесью через расплав) наблюдаются некоторые особенности эффекта Холла, связанные с отсутствием полного "истощения" примесных центров в области 77 - 150 K и характерной (для этого случая) зависимостью от деформации энергетического зазора между донорными уровнями и дном зоны.

Представлялось важным выяснить зависимость упомянутых особенностей ТЛ кристаллов от термических обработок, широко применяемых в исследовательской работе с полупроводниками и при создании приборов на их основе.

Температурные зависимости концентрации носителей заряда в ТЛ n-Si

Сведения о параметрах исходного и термически обработанных образцов в разных режимах (А – $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч; Б – $T = 1200^\circ\text{C}$, $t = 72$ ч), охлаждавшихся после отжига с разными скоростями ($\nu_{\text{охл}} = 1, 15$ и $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$), приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в отличие от значений подвижности, слабо изменяющейся в результате термообработки образцов, при определенных условиях отжига (и охлаждения) величина $1/eRc \equiv n_e^*$ (пропорциональная концентрации носителей заряда n_e в их объеме) изменяется в 2 - 3 раза. На примерах температурных зависимостей величины $n_e^* = f(10^3/T)$ проанализируем эти изменения.

В опытах с образцами, отжигавшимися в режиме А, установлено, что скорость охлаждения $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ обуславливает гораздо более сильное снижение общей концентрации n_e^* , измеренной при 77 K, по сравнению с условиями охлаждения при скоростях 1 и $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$, а также обеспечивает генерацию в объеме кристаллов глубоких донорных центров, что следует из вида кр. 3 (рис. 1) в области повышенных температур.

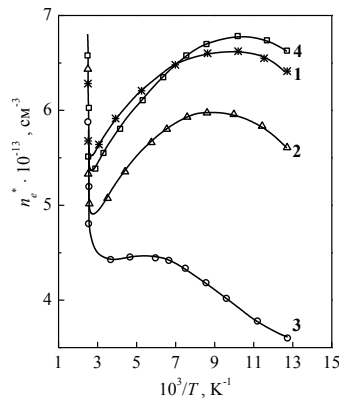
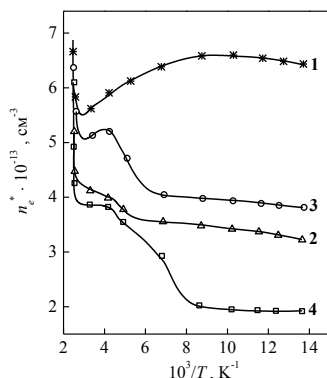
В режиме отжига Б, как видно из рис. 2, общая концентрация n_e^* в образцах уменьшается (по сравнению с исходной) при всех скоростях охлаждения и, кроме того, во всех трех случаях (кр. 2–4, рис. 2) общее уменьшение n_e^* сопровождается появлением в объеме кристаллов глубоких донорных центров.

Отметим, что скорость охлаждения $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ в режиме отжига А приводит к максимальным, а в режиме отжига Б – к минимальным изменениям n_e^* (по сравнению с исходной концентрацией) и в этом смысле в обоих случаях эта скорость охлаждения представляется явно выделенной.

Таким образом, экспериментально установлено, что в объеме ТЛ n-Si, отжигавшегося при 1200°C в течение 2 ч и охлаждавшегося после отжига со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$, происходит генерация глубоких донорных центров. В образцах, которые проходили отжиг при той же температуре в течение 72 ч, также происходит генерация глубоких донорных центров, однако при всех трех скоростях охлаждения 1, 15 и $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таблица 1. Параметры исходного и термически обработанных в разных режимах образцов ТЛ n-Si, охлаждавшихся после отжига с разными скоростями

| Условия термообработки и охлаждения | | | $R_{n77\text{K}} \cdot 10^{-5},$ $\text{см}^3/\text{C}$ | $n_{e77\text{K}}^* \cdot 10^{-13},$ см^{-3} | $\mu_{77\text{K}},$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ | $\rho_{77\text{K}},$ $\text{Ом}\cdot\text{см}$ | Номер кривой на Рис. 1 и 2 |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--|---|--|---|----------------------------------|
| Режим отжига | $T_{\text{отж}},$ t | $\nu_{\text{охл}},$ °C/мин | | | | | |
| А | 1200 °C, 2 ч | 1000 | 0.942 | 6.63 | 20480 | 4.60 | 4 |
| | | 15 | 1.72 | 3.63 | 18780 | 9.16 | 3 |
| | | 1 | 1.10 | 5.68 | 20000 | 5.50 | 2 |
| Б | 1200 °C, 72 ч | 1000 | 3.44 | 1.82 | 17260 | 19.9 | 4 |
| | | 15 | 1.68 | 3.72 | 17270 | 9.72 | 3 |
| | | 1 | 1.89 | 3.31 | 20840 | 9.06 | 2 |
| Исходный кристалл | | | 0,976 | 6,40 | 21400 | 4,56 | 1 |

Рис. 1. Зависимости концентрации носителей заряда от обратной температуры в ТЛ n-Si. $T = 1200$ °C, $t = 2$ ч; 1 – исходный; 2, 3, 4 – $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$ °C/мин соответственно.Рис. 2. Зависимость концентрации носителей заряда от обратной температуры в ТЛ n-Si. $T = 1200$ °C, $t = 72$ ч; 1 – исходный; 2, 3, 4 – $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$ °C/мин соответственно.

Время жизни носителей заряда в ТЛ n-Si

Время жизни носителей заряда τ в ТЛ Si – одна из важнейших характеристик материала, определяющая пределы его практической применимости. Исследованы зависимости τ от режимов термообработки и охлаждения ТЛ кристаллов Si. Время жизни носителей определялось по эффекту затухания фотопроводимости.

Изучение кинетики фотопроводимости исходных ТЛ и прошедших соответствующую термообработку образцов показало, что во всех случаях, когда в результате отжига в объеме исследуемых образцов появляются глубокие центры (кр. 3, рис. 1 и кр. 2–4, рис. 2), импульс фотоответа содержит два экспоненциальных участка. Первый

из них характеризуется амплитудой δu и сравнительно коротким временем жизни τ_1 , величина которого в интервале температур $77 \leq T \leq 400$ К остается практически неизменной. Второй участок характеризуется амплитудой $\delta u' < \delta u$ и более длинным временем жизни τ_2 (до ~ 37 мксек), которое остается постоянным в области $77 \leq T \leq 200$ К, а при дальнейшем повышении T уменьшается.

Отношение $\delta u'/\delta u$ зависит от режимов термообработки. Для образцов, отжигавшихся в течение 2 ч с последующим охлаждением со скоростью 15 °C/мин, $\delta u'/\delta u = 0.07$ при комнатной температуре. Для образцов, которые отжигались в течение 72 ч с последующим охлаждением со скоростями $1000, 15, 1$ °C/мин, отношение $\delta u'/\delta u$ составляло $0.014; 0.14; 0.043$ соответственно. Импульс фотоответа для образцов, в которых не обнаружены глубокие центры (кр. 1, 2, 4, рис. 1), состоял из одной экспоненты.

На рис. 3 представлены температурные зависимости времени жизни носителей заряда до (кр. 1) и после (кр. 2–7, 3', 6', 7') отжига. До термообработки наблюдается при $T < 330$ К естественное уменьшение τ с понижением T . В кристаллах, прошедших высокотемпературную обработку, в ходе зависимостей $\tau_2 = f(1/T)$ (кр. 3', 6', 7') проявляются качественные отличия от кривой 1: времена жизни не спадают, а возрастают с понижением T . Не исключено, что такое увеличение τ_2 связано с проявлением созданных в процессе термообработки центров прилипания носителей и что τ_2 определяет время жизни основных носителей заряда [4].

Из рис. 3 следует, во-первых, что самые высокие времена τ_2 после отжигов разной длительности получаются в образцах, которые охлаждались со скоростью 15 °C/мин, т. е. проявляется характерная немонотонность в зависимости времени жизни τ_2 от скорости охлаждения. И в этом смысле скорость 15 °C/мин также является выделенной. Второе – что более высокие времена τ_2 оказываются характерными для образцов, подвергавшихся отжигу большой продолжительности, что стандартными представлениями о проникновении рекомбинационно-активных центров с поверхности кристалла в объем (в процессе отжига в течение 72 ч) не объясняется.

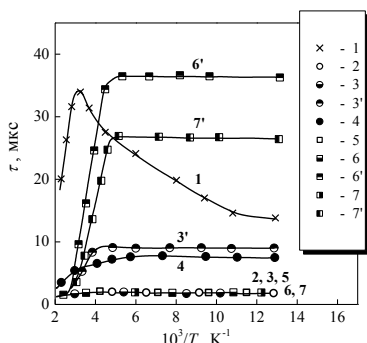


Рис. 3. Температурные зависимости времени жизни носителей заряда в ТЛ n-Si. 1 – исходный кристалл; 2, 3, 3', 4 – $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ ч}$, $v_{\text{охл}} = 1000, 15, 1\text{ }^\circ\text{C/мин}$; 5, 6, 6', 7, 7' – $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 72\text{ ч}$, $v_{\text{охл}} = 1000, 15, 1\text{ }^\circ\text{C/мин}$ соответственно. Значки $\circ, \bullet, \square, \blacksquare$ – для τ_1 ; $\odot, \ominus, \blacksquare, \square$ – для τ_2 . Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – τ_1 ; кривые 3', 6', 7' – τ_2 .

Полученные результаты можно объяснить с привлечением процессов "внутреннего" геттерирования [5]. В радиационно-легированных кристаллах Si (даже после технологического отжига при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $1,5 \div 2\text{ ч}$) имеются нарушения кристаллической решетки [3, 6]. Эти нарушения, как и другие структурные дефекты и примесные включения, могут являться эффективными центрами выпадения рекомбинационно-активных центров. Последнее обстоятельство, по видимому, и приводит (за счет "внутреннего" геттерирования) к значительному снижению концентрации рекомбинационно-активных центров, что, в свою очередь, приводит к возрастанию времени жизни носителей заряда. Эффективность проявления этого механизма с повышением длительности термоотжига должна, естественно, возрастать, что и дает эксперимент.

Таким образом, показано, что самые высокие времена жизни носителей заряда после отжигов при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ получаются в образцах, охлаждавшихся со скоростью $15\text{ }^\circ\text{C/мин}$ (среди серий отжигов в течение 2 и 72 ч).

Заключение

Установлено, что при высокотемпературной обработке ТЛ кристаллов Si n-типа при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и скорости охлаждения $15\text{ }^\circ\text{C/мин}$, а также в течение 72 ч и всех исследованных скоростях охлаждения ($1, 15$ и $1000\text{ }^\circ\text{C/мин}$) в их объеме происходит генерация глубоких донорных центров.

Выявлено, что наибольшие значения времени жизни носителей заряда имеют образцы, охлаждавшиеся со скоростью $15\text{ }^\circ\text{C/мин}$ после отжигов (при $1200\text{ }^\circ\text{C}$) длительностью как 2 ч, так и 72 ч. Максимальное значение τ среди всех исследуемых термообработок имеют кристаллы, отжигавшиеся при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 ч и охлажденные со скоростью $15\text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Список литературы

1. Ларк-Горовиц К. Бомбардировка полупроводников нуклонами / В кн.: Полупроводниковые материалы / Пер. с англ. Под ред. В. М. Тучкевича. Москва: ИЛ, 1954. С. 62-94.
2. Баранский П.И., Коломоец В.В., Федосов А.В., Шаповалов В.П. Пьезосопротивление обычных и нейтронно-легированных кристаллов кремния // ФТП. 1981. Т. 15. № 5. С. 864-867.
3. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію // Термоелектрика. 2012. № 1. С. 5-12.
4. Глинчук К.Д., Литовченко Н.М., Меркер Р. Влияние термообработки на электрические свойства кремния // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1977. Вып. 25. С. 17-31.
5. Nagasawa K., Matsushita Y. and Kishino S. A new intrinsic gettering technique using microdefects in Czochralski silicon crystal: A new double preannealing technique // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37, № 7. P. 622-624.
6. Баранський П. І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. Луцьк: Надстир'я, 2000. 279 с.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF TRANSMUTATION DOPED SILICON CRYSTALS

G.P. Gaidar¹⁾, P.I. Baranski²⁾

¹⁾Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,

47, prospect Nauky, 03680, Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

²⁾V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,

45, prospect Nauky, 03680, Kyiv, Ukraine

The experimental data on measuring of temperature dependence of the Hall effect and charge carrier lifetime of transmutation doped n-Si crystals, which subjected to high-temperature annealing at $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ during 2 and 72 h, and cooled from the annealing temperature to the room one with 1, 15, 1000 $^\circ\text{C}$ rates, were presented. It was found that in the bulk of the transmutation doped n-type silicon crystals the formation of deep donor centers was occurred at such annealing for 2 h and with cooling rate $15\text{ }^\circ\text{C/мин}$, as well as for 72 h and for all cooling rates. It was established that the samples cooled at the cooling rate $v_{\text{cl}} = 15\text{ }^\circ\text{C/мин}$ both for the series of crystals annealed during 2 h and 72 h have the highest values of charge carrier lifetime τ after the high-temperature treatments (at $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$). The maximal value of τ among of all investigated heat treatments belongs to those crystals, that were annealed at $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ during 72 h and cooled with the rate of $15\text{ }^\circ\text{C/мин}$.

СИЛЬНОТОЧНЫЕ ИМПУЛЬСНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУЧКИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И РЕМОНТА ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ С ПЕРФОРАЦИОННЫМИ ОТВЕРСТИЯМИ

А.Н. Громов, В.А. Шулов, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев
ММП имени В.В. Чернышева,
ул. Вишневая, 7, А-80, ГСП-7, Москва, 123362, Россия, teryaev_a@avia500.ru

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для ремонта и модифицирования лопаток турбины с перфорированными отверстиями.

Введение

В [1] было показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности (СИЭП) является высокоэффективным инструментом для модифицирования и ремонта лопаток турбины с перфорационными отверстиями.

Было установлено [1], что модифицирование и восстановление свойств лопаток турбины с перфорационными отверстиями СИЭП не снижает усталостной прочности деталей. В то же время не проверялась скважность отверстий после облучения. Еще одним важным и нерешенным вопросом является качество поверхностного слоя лопаток после удаления поврежденных при эксплуатации покрытий с помощью СИЭП. Исходные детали характеризуются наличием под покрытием рекристаллизованного поликристаллического слоя, сформированного на стадиях подготовки монокристаллической заготовки с помощью пескоструйной обработки к нанесению покрытия и финишной термообработки лопаток с уже нанесенным покрытием. Облучение может спровоцировать трещинообразование на границах сформированных зерен. В этой связи целью настоящей работы являлось изучение влияния режимов облучения на состояние этого поликристаллического слоя.

Материалы и методики исследования

В качестве объектов исследования использовались лопатки турбины двигателя РД-33 и образцы из сплава ЖС32ВИ (Ni; 1.0-Ti; 5.6 – Cr; 6.2-Al; 1.4-Mo; 10.0-Co; 1.2-V; 1.4-N; 12.5-W; 0.18-C; <0.1 - O, N; <0.02-N; <0.015-B, термообработка: отжиг при 1250 °С в вакууме в течение 3 час, охлаждение со скоростью 50-60 град/мин, стабилизирующий отжиг при 1000 °С в вакууме в течение 2 час) с 60 микронным покрытием СДП-2 (основа-Ni; 18-22-Cr, 11-13.5-Al, 0.3-0.6-Y), нанесенным на установке МАП-1 по методике ВИАМ [2]. Часть лопаток до облучения разрезалась на электроэрозионном станке и исследовалась методами: рентгеноструктурного анализа и оптической металлографии. Обработка лопаток СИЭП проводилась на ускорителе «Геза-ММП» (энергия электронов – 115-125 кэВ; длительность импульса - 30-80 мкс; плотность энергии в пучке - 20-60 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 30-80 см²; неоднородность распределения плотно-

сти энергии по сечению пучка – не более 10%) [1]. Лопатки после облучения также разрезались, а из полученных образцов-свидетелей изготавливались поперечные шлифы, в результате чего определялось состояние рекристаллизованного слоя под покрытием. Кроме того, были реализованы сравнительные испытания по «проливу» серийных и облученных лопаток для проверки сохранения скважности перфорационных отверстий.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Для проведения контрольного облучения из лопаток вырезались образцы, содержащие как минимум по 5 перфорационных отверстий. Обработка мишеней СИЭП проводилась на ускорителе «Геза-ММП» (энергия электронов - 115-150 кэВ; длительность импульса - 30-40 мкс; плотность энергии в пучке - 20-60 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 30-80 см²; неоднородность распределения плотности энергии по сечению пучка – не более 10%). Образцы после облучения анализировались методом оптической металлографии с поверхностей как непосредственно мишеней, так и изготовленных поперечных шлифов. Результаты этого исследования частично представлены на рис. 1-4.



Рис. 1. Внешний вид лопатки ТВД с перфорационными отверстиями.

Из этих данных видно, что процесса растрескивания при обработке даже с плотностью энергии 40-60 Дж/см², при которой реализуется ремонт лопаток [1], не происходит (рис. 2).

После этого облучались серийные лопатки в установке «Геза-ММП» при различных плотностях энергии от 20 до 40 Дж/см² четырьмя импульсами в режиме вращения мишеней, когда происходит

модификация поверхностей и спинки, и корыта. После этого мишени испытывались на пролив.

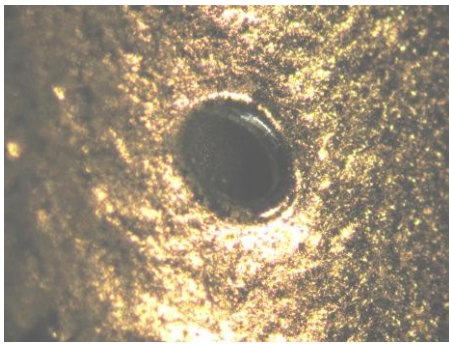


Рис. 2. Внешний вид перфорационных отверстий на поверхности лопатки ТВД из сплава ЖС32В1 с покрытием СДП-2 после облучения 5 импульсами при плотности энергии 55-60 Дж/см².

Результаты испытаний на пролив представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний трех лопаток на пролив при значениях Q-5=366⁺³⁰₋₁₇ г/с и Q-7=376⁺³²₋₂₁ г/с в соответствие с ТУ чертежа.

| № | Величина пролива (серия) г/с | | Величина пролива (СИЭП) г/с | | W Дж/см ² |
|-------|------------------------------|-----|-----------------------------|-----|----------------------|
| | Q-5 | Q-7 | Q-5 | Q-7 | |
| 10e29 | 391 | 397 | 386 | 401 | 20-22 |
| 10e49 | 391 | 400 | 388 | 401 | 32-34 |
| 10e57 | 396 | 405 | 390 | 400 | 40-42 |

Из этих данных видно, что облучение при различных плотностях энергии не влияет на пролив перфорационных отверстий и соответствует ТУ чертежа.

Облучение лопаток после наработки с целью удаления поврежденных покрытий было реализовано при плотностях энергии в импульсе 40-45 Дж/см². Микроструктура поверхностного слоя серийной лопатки представлена на рис. 3.

Отчетливо видны два слоя покрытия и рекристаллизованный слой, который формируется на поверхности монокристаллической заготовки на стадиях подготовки поверхности к нанесению покрытия (пескоструйная обработка), собственно нанесения покрытия и финишной термообработки.

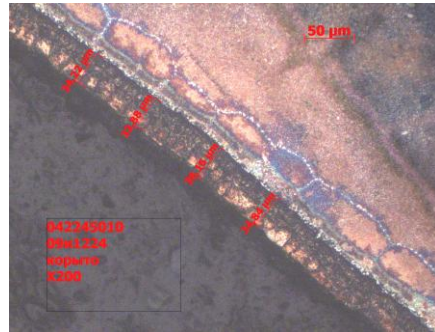


Рис. 3. Микроструктура в поверхностном слое серийных лопаток из сплава ЖС32В1.

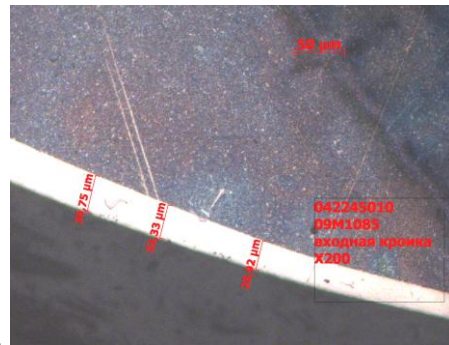


Рис. 4. Микроструктура в поверхностном слое серийных лопаток из сплава ЖС32В1 после удаления покрытия с помощью СИЭП при плотности энергии 40-45 Дж/см².

Заключение

Установлено, что модифицирование и восстановление свойств лопаток турбины с перфорационными отверстиями сильноточным импульсным электронным пучком не влияет на пролив лопаток, а приводит при удалении отработанных покрытий к формированию нерекристаллизованного слоя на поверхности монокристаллической заготовки.

Работа выполнена в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. Сильноточные импульсные электронные пучки для авиационного двигателестроения. М: Изд-во: ДИПАК, 2012. 292 с.
2. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). М.: МИСиС, 2001. 632 с.

APPLICATION OF INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS FOR MODIFICATION AND REPAIR OF TURBINE BLADES WITH PERFORATE HOLES

A.N. Gromov, V. A. Shulov, D. A. Teryaev, A. D. Teryaev
Chernyshev Machine Building Enterprise,
7 Vishnevaya Street, A-80, GSP-7, Moscow 123362, Russia, teryaev_a@avia500.ru

It is shown that intense pulsed electron beam of microsecond duration is a high effective instrument for modification and repair of turbine blades with perforate holes.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ SrTiO_3 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА

В.А. Доросинец¹⁾, А. Wieck²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, dorosinets@bsu.by

²⁾Ruhr-Universität Bochum,
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum, Germany, andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de

Исследовались температурные зависимости сопротивления $R(T)$ и магнитосопротивления $R(B)$ монокристаллов SrTiO_3 после облучения ионами аргона. В области перехода диэлектрик-металл на зависимостях $R(T)$ в области низких температур обнаружены особенности, которые интерпретируются в рамках модели вклада квантовых поправок в электропроводность. Из анализа кривых $R(T)$ и $R(B)$ сделан вывод об одновременном проявлении двух видов поправок: слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия.

Введение

Возросший за последнее десятилетие интерес к исследованию оксидов переходных металлов обусловлен огромным числом фазовых состояний, в которых они могут находиться при соответствующей обработке (легирование, отжиг, комбинирование тонких слоев разных материалов). В частности подвижность носителей заряда в двумерном слое на границе $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ достигает $10\,000\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ при 4.2 К [1], что открывает перспективу создание элементной базы электронных приборов на основе оксидов переходных металлов, ярким представителем которых является SrTiO_3 . Представляет интерес и переход при низких температурах структуры $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ в сверхпроводящее состояние [2]. Согласно теоретическим и экспериментальным работам подобные уникальные свойства возможно реализовать и на поверхности монокристаллов SrTiO_3 при соответствующей обработке. Например, в работе [3] было показано, что облучение ионами аргона приводит к дефициту кислорода в приповерхностном слое, создавая квазидвумерный электронный газ.

Основная часть

В данной работе использовались коммерческие полированные с одной стороны монокристаллы (100) SrTiO_3 фирмы Crystec размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм. Монокристаллы SrTiO_3 облучались ионами Ar^+ (напряжение ускорения составляло 1.2 кВ , поток $3 \cdot 10^{12}$ ионов/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Расчетная глубина проникновения ионов аргона в SrTiO_3 составляла порядка 100 Å и бралась нами в качестве толщины модифицированного слоя, определяющего электрофизические свойства SrTiO_3 .

Измерения температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ и магнитосопротивления $R(B)$ проводились стандартным четырехзондовым методом в криостате замкнутого цикла Cryogenics, позволявшем плавно изменять индукцию магнитного поля до 8 Тл и проводить измерения в диапазоне температур $2 - 300\text{ К}$.

Холловские измерения дают для подвижности носителей заряда в облученном слое значения $\mu = 1200\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 4.2\text{ К}$ после 90 мин облучения, что значительно ниже значений для грани-

цы $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ но значительно выше значений подвижности для типичных полупроводников.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления образца для 2 значений времени облучения: 80 и 100 минут. По изменению формы кривых отчетливо просматривается процесс перехода из диэлектрического состояния в металлическое по мере увеличения концентрации вакансий кислорода и, соответственно, концентрации электронов в приповерхностном облученном слое SrTiO_3 по мере увеличения времени облучения.

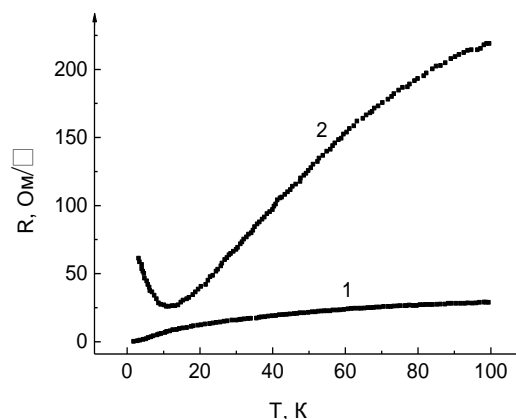


Рис. 1. Изменение вида температурной зависимости слоевого сопротивления облученного слоя STO для трех при повышении времени облучения: 1 – 80 мин, 2 – 100 мин.

Облученные монокристаллы SrTiO_3 проявляли также существенное отрицательное магнитосопротивление для температур ниже 13 К (рис. 2) для переходной области от диэлектрического к металлическому состоянию, которому соответствует образец, представленный кривой 2 на рисунке 1. Вследствие этого вид кривых $R(T)$ рассматриваемого образца существенно изменялся при приложении внешнего магнитного поля (рис. 3).

Интерпретация полученных результатов проводилась в рамках модели квантовых поправок к электропроводности за счет эффектов слабой локализации (СЛ) и электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ). В зависимости от размерности

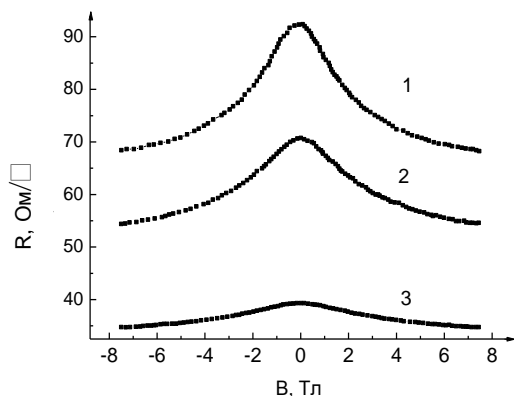


Рис. 2. Магнитосопротивление облученного слоя SrTiO₃ для трех значений температуры: 1 - 3, 2 - 5, 3 - 10 К.

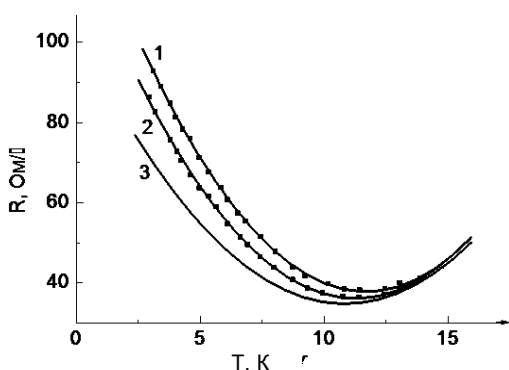


Рис. 3. Температурная зависимость слоевого сопротивления облученного слоя SrTiO₃ для трех значений индукции магнитного поля: 0, 1 и 7.5 Тл.

исследуемых систем вклад СЛ описывается выражениями вида:

$$\Delta\sigma_L^{3D}(T) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar L_{Th}} = \frac{e^2}{2a\pi^2\hbar} T^{p/2} \quad (1)$$

$$\Delta\sigma_L^{2D}(T) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \ln\left(\frac{1}{L_{Th}}\right) = \frac{\alpha b e^2}{2\pi^2\hbar} \ln(T) \quad (2)$$

для трехмерных (3D) и двумерных (2D) систем, соответственно. Показатель степени p принимает значения 1.5, 2 или 3 в зависимости от механизма упругого рассеяния, α и b являются подгоночными параметрами, e – заряд электрона. Для 2D систем механизм рассеяния не сказывается на

характере зависимости квантовой поправки к проводимости.

Поправка, обусловленная ЭЭВ для трехмерного случая описывается выражением:

$$\Delta\sigma_I^{3D}(T) = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \frac{1.3}{\sqrt{2}} \left(\frac{4}{3} - \frac{3}{2} F \right) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D_i}} \quad (3)$$

где параметр F описывает степень электронного экранирования. Для случая сильного электронного экранирования, имеющего место в упорядоченных металлах, $F \approx 1$, тогда как при слабом экранировании, что характерно для сильно локализованных систем, $F \approx 0$. Для двумерных систем эта поправка проявляет логарифмическую зависимость, так же как и для эффекта слабой локализации. Характеристическая длина кулоновского взаимодействия для данной поправки описывается выражением $L_C = (\hbar D_i / k_B T)^{1/2}$.

Известно, что магнитное поле подавляет вклад от СЛ, тогда как ЭЭВ мало чувствительно к магнитному полю. Поэтому можно сделать вывод, что сильная зависимость сопротивления от магнитного поля при низких температурах является следствием подавления слабой локализации, а остаточный эффект обусловлен электрон-электронным взаимодействием. Подтверждением данного вывода служит тот факт, что наилучшая аппроксимация кривых на рис.2 достигается при комбинации вкладов приведенных выше формул.

Заключение

Облучение монокристаллов SrTiO₃ ионами аргона приводит к образованию в приповерхностном слое высокой концентрации кислородных вакансий, вследствие чего наблюдается переход диэлектрик-метал. Найден режим облучения, для которого электропроводность в области низких температур определяется квантовыми поправками к электропроводности, причем эффекты слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия проявляются одновременно.

Список литературы

1. Venkatesan M., Fitzgerald C. B., Coey J. M. D. // Nature. 2004. V. 430. P. 630.
2. Ohtomo A., Hwang H. Y. // Nature. 2004. V. 427. P. 423.
3. Reagor D.W., Butko V.Y. // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 593.

MODIFICATION OF ELECTROPHYSICAL FEATURES OF SrTiO₃ MONOCRYSTALS AFTER Ar ION IMPLANTATION

V.A. Dorosinets¹⁾, A.Wieck²⁾

¹⁾Belarusian State University,

Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus, dorosinets@bsu.by,

²⁾Ruhr-Universität Bochum,

Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum Germany, andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de

Temperature dependence of resistance $R(T)$ and magnetoresistance $R(B)$ of Ar ion implanted monocrystals SrTiO₃ have been investigated. In the insulator to metal transition region at low temperatures some features have been observed on $R(T)$ curves which were interpreted in the framework of quantum corrections to the electroconductivity. The analysis of $R(T)$ and $R(B)$ curves reveal the simultaneous occurrence of both types of correction terms: weak localization as well as electron-electron interaction.

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФФУЗИЯ Тi-ИМПЛАНТА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ СЛОЯХ КОРУНДА

С.М. Дуванов¹⁾, А.В. Кабышев²⁾, А.Г. Balogh³⁾

¹⁾Институт прикладной физики Национальной академии наук Украины,
ул. Петропавловская, 58, Сумы, 40030, Украина, smduvanov@ukr.net, duvanov@ipflab.sumy.ua

²⁾Научно-исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом
университете, пр. Ленина, 2а, Томск, 634050, Россия

³⁾Institute of Material Science, Darmstadt University for Technology,
Petersenstr. 23, Darmstadt, 64287, Germany

В работе обнаружены два различных механизма диффузии имплантированных ионов Ti в композитных тонкопленочных наноструктурированных слоях поликристаллического корунда (α -Al₂O₃) при повышенной температуре. Модификация приповерхностных слоев образцов была выполнена путем вакуумно-разрядной на парах металлов имплантации ионов Ti (энергия 50-150 кэВ, флюенс 10¹⁷ Ti/см², RT) с последующим отжигом при 1030°C (0.5; 4; 12 ч.). Для изучения образцов использованы такие методы анализа как 2 МэВ ⁴He⁺ RBS, GI XRD, XPS и TEM. При помощи RBS-анализа обнаружены следующие слои в отожженных образцах: два приповерхностных тонких слоя толщиной 20 и 60 нм с разными глубинами залегания с высокой концентрацией Ti-импланта; более протяженный заглубленный слой около 360 нм с более низкой концентрацией импланта. TEM-анализ выявил образование двух типов частиц нанометрового размера. Средние размеры зёрен преципитатов не претерпевают заметных изменений в результате отжига. GI XRD-дифрактометрия зафиксировала наличие частиц, в состав которых входит Ti, как металл-оксидную смесь в исходном образце и их фазовые трансформации при последующем отжиге. XPS-анализ выборочных образцов подтвердил данные GI XRD-дифрактометрии. Из RBS-профилей распределения концентрации Ti по глубине матрицы извлечены эффективные коэффициенты диффузии (D_{Тi}). Значения D_{Тi} были найдены одинаковыми для 4 и 12 часового отжига. Однако значение D_{Тi} для 0.5 ч отжига более чем на порядок величины превышает таковые для 4 и 12 ч отжига. Этот факт свидетельствует о том, что при 1030°C действуют два различных механизма диффузии. При 30-ти минутном отжиге миграция импланта протекает в быстром, термически активируемом, нестационарном режиме. При 4 и 12 часовом отжиге имеет место более медленная, стационарная, радиационно-индуцированная диффузия. В этом докладе мы обсудим механизмы миграции Ti в связи с образованием наночастиц, их агломерацией, фазовыми трансформациями.

Введение

Изучение композитных металлизированных приповерхностных наноструктурированных слоёв керамики на основе поликристаллического корунда (α -Al₂O₃) представляется интересным как с научной, так и технологической точек зрения. Одним из распространённых методов создания в объёме диэлектрической матрицы включений из металлических частиц наноразмерного диапазона, а также более сложных композитных структур, является ионная имплантация (часто энергия ионов составляет сотни кэВ при флюенсе около 10¹⁷ ион/см²). Имплантация ионов металлов в моно- и поликристаллические образцы лейкосапфира и корунда (α -Al₂O₃) была ранее реализована в работах [1-4] с целью модификации механических, оптических, химических и других свойств матрицы. Особенностью наших предыдущих работ [5-7] являлось создание и исследование электропроводящих покрытий на поверхности керамики для определенного класса электрофизических установок. Например, в [5] было обнаружено образование электропроводящего покрытия на поверхности корунда после ионно-термической модификации. Кривая зависимости удельного поверхностного сопротивления от температуры отжига имела два минимума при 1030 и 1380°C. В работе [7] было установлено, что электрические переходы сопровождаются одновременной быстрой миграцией имплантированных атомов Ti, формированием наноразмерных преципитатов, обогащенных Ti-имплантом, и образованием на поверхности двумерного кластера типа «пчелиные соты» на поверхности корунда. Одной из интересных особенностей результатов

работ [6,7] является то, что размеры образующихся в матрице зёрен частиц с типичным средним размером около 10-15 нм не претерпевают заметных изменений после повышения температуры имплантации или последующего отжига в вакууме. В [6] подобный эффект сопровождался быстрой миграцией Ti-импланта к поверхности и значительным выходом его из образцов при температурах имплантации 830 и 950°C.

Главной целью данной работы являлось изучение миграции Ti-импланта и сопутствующих эффектов в модифицированных ионной имплантацией слоях поликристаллического корунда в при температуре электрического перехода в районе 1030°C при различных временах отжига в вакууме.

Основная часть

Матрица, используемая в данной работе, представляла собой отполированные до зеркального блеска пластины поликристаллического корунда (α -Al₂O₃) со средним размером зёрен в 50 мкм. Имплантация ионов Ti была реализована с использованием вакуумно-разрядного источника многозарядных ионов на парах металлов в частотно-импульсном режиме. Параметры имплантации были выбраны следующими: энергия ионов = 50-150 кэВ; флюенс = 10¹⁷ Tiⁿ⁺/см² (n=1,2,3); температура имплантации – комнатная (RT). Режим имплантации подробно описан в [6]. Послеимплантационный отжиг был выполнен в вакууме при температуре 1030°C (длительность 30 мин, 4 и 12 ч). Значение температуры соответствовало одному из минимумов на зависимости удельного

поверхностного сопротивления от температуры отжига [7].

Профили распределения концентрации элементов по глубине получены с использованием метода резерфордского обратного рассеяния (RBS) ионов $^4\text{He}^+$ с начальной энергией в 2 МэВ. Некоторые выборочные образцы анализировались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Фазовый анализ тонких слоёв получен методом рентгеновской дифрактометрии со скольльзящим падением первичного пучка на поверхность образцов (GI XRD) в режиме $\theta - 2\theta$. Просвечивающая электронная микроскопия (TEM) применялась для изучения имплантированных ионами Ti тонких фольг.

На рис. 1 представлены RBS-спектры, ионов $^4\text{He}^+$ начальной энергией 2 МэВ от образцов корунда. Чётко видны парциальные спектры Ti, энергетически разрешённые от сигнала матрицы.

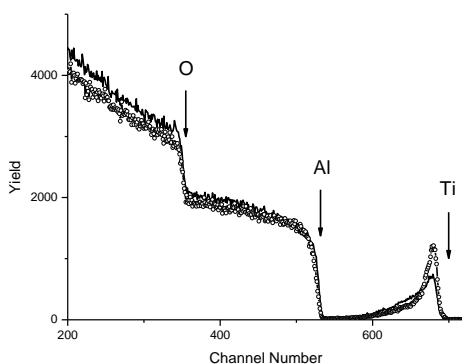


Рис. 1. RBS-спектры ионов $^4\text{He}^+$, обратно рассеянных в слоях корунда, имплантированных ионами Ti и отожженных в вакууме при 1030°C в течении 30 минут (линия) и 12 часов (точки и линия). Стрелками указаны кинематические границы парциальных спектров для различных элементов.

Спектры регистрировались при нормальном падении анализирующего пучка на поверхность мишени и угле рассеяния в 171° . Программы RUMP и DVBS использованы для извлечения профилей распределения концентрации элементов по глубине матрицы из RBS-спектров. Из рис. 1 видно, что профили Ti-импланта существенно отличаются друг от друга для различных времён отжига. Гауссоподобный профиль Ti в имплантированном образце трансформируется в распределение в виде суперпозиции двух и трех гауссианов. Два приповерхностных слоя толщиной 20 и 60 нм с разными глубинами залегания идентифицированы как относящиеся к включениям новой фазы. Более протяженный заглубленный слой около 360 нм – к диффузионному распределению импланта. Из рис.1 видно, что при увеличении времени отжига титан диффундирует к поверхности и растёт его концентрация в тонких приповерхностных слоях. Из RBS-профилей распределения ионов Ti по глубине матрицы извлечены эффективные коэффициенты диффузии импланта (D_{Ti}). В таблице 1 обобщены данные по диффузии импланта для разных времён отжига. Сопоставление этих данных с результатами на-

шей предыдущей работы [6] позволяют нам сделать вывод о том, что при 30-ти минутном отжиге миграция импланта протекает в быстром ($D_{\text{Ti}}=3.1 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$), термически активируемом, нестационарном режиме. При более длительном (при 4 и 12 часах) отжиге имеет место более медленная ($D_{\text{Ti}}=1.3 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ для 12 ч отжига), стационарная, радиационно-индуцированная диффузия. Образец, отожжённый при 30 минутах, имел один слой толщиной в 50 нм, обогащенный Ti. В то же время в двух других образцах (отжиг при 4 и 12 часах) обнаружены два слоя толщиной 22 и 50 нм на разных глубинах. ТЕМ-данные косвенно подтверждают результаты RBS-анализа.

Таблица 1. Эффективные коэффициенты диффузии Ti-импланта (D_{Ti}) в поликристаллическом корунде, модифицированном ионной имплантацией с последующим отжигом в вакууме.

| | Время отжига при 1030°C | | |
|---|---------------------------------------|--------------------|-----------------|
| | 30 мин | 4 ч | 12 ч |
| $D_{\text{Ti}}, 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ | 30.7 ± 3.1 | 1.15 ± 0.11 | 1.34 ± 0.13 |

ТЕМ-анализ выявил наличие двух типов наночастиц сферической и эллиптической формы в тонких фольгах, имплантированных и отожжённых в аналогичных условиях. К примеру, отжиг керамики при 1030°C (1 ч) приводит к образованию сферических и эллиптических включений новой фазы с линейными размерами около 22-25 и 57-60 нм, соответственно. Последний результат практически совпадает с данными RBS-анализа. ТЕМ-анализ также выявил некоторые особенности в кинетике роста эллиптических включений.

Стабильность размеров наночастиц при повышенных температурах находится в хорошем согласии с данными работы [8]. Композитные наночастицы, содержащие в своём составе Ti-имплант, были синтезированы в монокристаллах SiO_2 после имплантации ионов Ti с энергией в несколько кэВ при температурах матрицы в диапазоне от 25 до 1000°C в условиях ультравысокого вакуума (УВВ). В [8] обнаружено, что в матрице образуются кристаллиты со средним диаметром в 2.6 нм без значительного роста размеров зёрен. Одновременно наблюдалась значительная агрегация этих частиц в кластеры, начиная с температуры 800°C и выше. Важно также отметить, что экспериментальные условия (импульсная имплантация ионов Ti^+ , Ti^{++} , Ti^{+++} без сепарации по массам; энергия 50-150 кэВ; флюенс 1×10^{17} ион/см²; вакуум 5×10^{-3} Па; матрица из поликристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), реализованные в нашей работе [6], существенно отличаются от таковых в [8] (имплантация ионов $^{48}\text{Ti}^+$; энергия 9 кэВ; 3×10^{16} ион/см²; УВВ вакуум 10^{-8} - 10^{-9} Торр; матрица из монокристалла SiO_2). Отличались в данных работах и методы элементного анализа композитных слоёв.

GI XRD- и XPS-анализ показали наличие наночастиц импланта в металлическом состоянии в

исходном имплантированном образце и окисление их при последующем отжиге. При более длительных временах отжига образуется более сложная смесь оксидов, в состав которых входит имплант.

Полученные данные, а также их сравнение с предыдущими результатами, позволяют нам сделать вывод о том, что движущей силой быстрой диффузии импланта является образование наноразмерных включений новой фазы и их агломерация без заметного изменения линейных размеров в течение длительного отжига при повышенной температуре в вакууме.

Последнее утверждение хорошо согласуется с выводами работы [9], где рассмотрены закономерности диффузии сильнолегирующей примеси в нанокристаллическом материале с иерархической структурой. Подобная структура характерна для материалов, изготовленных спеканием молотых порошков оксидов металлов. В такого типа наноматериалах существует два разномасштабных типа внутренних поверхностей с различными диффузионными характеристиками: границы между нанозернами и между их агломератами, являющиеся элементами иерархической структуры материала.

Заключение

В работе обнаружена нестационарная диффузия Ti-импланта в наноструктурированных слоях

корунда. Определены эффективные коэффициенты диффузии импланта для различных времён отжига при повышенной температуре. Линейные размеры включений новой фазы не претерпевают заметных изменений при длительном отжиге при 1030°C. Предполагается, что средой нестационарной диффузии являются границы между агломератами нанозёрен новой фазы.

Список литературы

1. *McHargue C.J., Sklad P.S., White C.W.* // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B46. P. 79–88 (as a review paper).
2. *Naramoto H., White C.W., Williams J.M. et al.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 2. P. 683.
3. *Sood D.K., Cao D.X.* // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. B46. P. 194–201.
4. *Alves E., da Silva M. F., Marques J.G. et al.* // Nucl. Instr. and Meth. 1996. V. B120. P. 248–251.
5. *Duvanov S.M., Kabyshev A.V., Kobzev A.P.* // Materials Science Forum. 1997. V. 248-249. P. 271–277.
6. *Duvanov S.M., Balogh A.G.* // Nucl. Instr. and Meth. 2000. V. B171. P. 475–480.
7. *Duvanov S.M., Kabyshev A.V., Balogh A.G.* // Surf. and Coat. Tech. 2002. V.158-159. P.120–124.
8. *Zhao J.P., Chen Z.Y., Lu M., Rabalais J.W.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 1. P. 566–575.
9. *Дивинский С.В., Захаров С.М., Шматко А.О.* // Успехи физ. мет. 2006. Т. 7. С. 1–39.

UNSTEADY-STATE Ti-IMPLANT DIFFUSION IN MODIFIED COMPOSITE LAYERS OF ALUMINA

S.M. Duvanov¹⁾, A.V. Kabyshev²⁾, A.G. Balogh³⁾

¹⁾*Institute of Applied Physics at National Academy of Sciences of Ukraine,*

Petropavlovskaja Str., b.58, Sumy, 40030, Ukraine, smduvanov@ukr.net, duvanov@ipflab.sumy.ua

²⁾*High Voltage Research Institute at Tomsk Polytechnical University, Lenin Ave., b.2a, Tomsk, 634050, Russia*

³⁾*Institute of Material Science, Darmstadt University for Technology, Petersenstr. 23, Darmstadt, 64287, Germany*

Two several diffusion mechanisms of Ti implanted ions were observed in thin film composite nanostructured modified layers of polycrystalline α -alumina (α -Al₂O₃) at elevated temperature. A modification of the near surface sample layers were performed using Ti ion metal vapor vacuum arc implantation (50...150 keV, 10¹⁷ Ti/cm², RT) and post-implantation annealing at 1030°C (0.5, 4, 12 h) under vacuum. The following techniques such as 2 MeV ⁴He⁺ RBS, GI XRD, XPS, and TEM were used for the sample characterization. RBS analysis reveals two near surface, narrow, buried at various depths, 20 and 60 nm layers with high Ti concentration, and a broader buried 360 nm one with a lower Ti concentration in the annealed samples. The effective diffusion coefficients of implanted Ti ions (D_{Ti}) were extracted from RBS data. TEM observation reveals a formation of two different types of particles with nanometer size. The average grain size of precipitates was not significantly changed after annealing. GI XRD analysis showed Ti composed particles as a metal-oxide mixture in as-implanted samples and its phase transformation under annealing. XPS analysis of some samples confirms the GI XRD data. Values of D_{Ti} were found to be the same for 4 and 12 h annealing. However, D_{Ti} value for 0.5 h annealing is more than one order of magnitude higher as those for 4 and 12 h annealing. This fact demonstrates that two different diffusion mechanisms occur at 1030°C. A comparison of the obtained Ti implant migration data with those of our previous work [S.M.Duvanov, A.G.Balogh, Nucl. Instr. and Meth. B171 (2000) 475] allows us to conclude about the following diffusion mechanisms. Atom transport occurs by the fast transient thermally activated unsteady-state regime for 0.5 h annealing. During 4 and 12 h annealing, Ti implant migration proceeds by more slower, steady-state radiation enhanced diffusion. In this contribution, we shall to discuss the mechanisms of Ti diffusion in connection with the nanoparticle formation, its agglomeration and phase transformation.

ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ЕЕ ИОНАМИ СКАНДИЯ

М.В. Жидков¹⁾, Ю.Р. Колобов¹⁾, А.Е. Лигачев²⁾, Г.В. Потемкин³⁾, О.А. Буреев⁴⁾

¹⁾Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

²⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

³⁾Томский политехнический университет, Томск, Россия

⁴⁾Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

С помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения изучена топография поверхности магния после его облучения ионами скандия.

Введение

Для повышения коррозионной стойкости поверхности магния в него можно вводить скандий. Это можно сделать путем обработки приповерхностных слоев потоком ионов скандия. Поэтому в данном исследовании представлены экспериментальные результаты по изучению топографии поверхности магния после её обработки ионами Sc^+ .

Методика эксперимента

Облучаемый материал – технически чистый магний. Параметры ионного пучка: Sc^+ (30 кэВ, длительность импульса 0.5 мс, частота следования импульсов 50 Гц при плотности ионного тока $j = 0.6 \text{ мА/см}^2$ и дозе ионов $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при давлении внутри камеры $(3-4) \cdot 10^{-4} \text{ мм.рт.ст.}$). Топографию поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения Quanta 600 FEG.

Результаты и их обсуждение

Кратеры расположены не только по всей поверхности образца (рис. 1а), но и по границе двойников (рис. 1б). Кратеры имеют симметричную округлую выпуклую форму (рис. 1в). После увеличения дозы ионов в два раза структура кратеров и их количество на облученной поверхности практически не изменяется (рис. 2).

При дозе ионов скандия равной $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ количество кратеров на единице поверхности магния несколько увеличивается, но кардинально изменяется форма кратера. Она приближается к форме шестиугольника, и кратеры группируются в группы, в каждой из которых содержится как минимум 5-6 кратеров (рис. 3а), граница которых в основном имеет шестиугольную форму (в то же время попадают кратеры, граница которых имеет вид неправильного треугольника и четырехугольника (рис. 3).

Что касается кратеров шестигранной формы, то они выпуклые, имеют купол почти сферической формы, который в центре разрушен (рис. 4). В глубине кратера под поверхностью разрушенного купола структура поверхности дна кратера не гладкая, и на дне присутствуют частицы пластинчатой формы максимального размера несколько мкм. Кратеры такой формы обнаружены впервые, и причина их возникновения пока не установлена. При обработке магния мощными

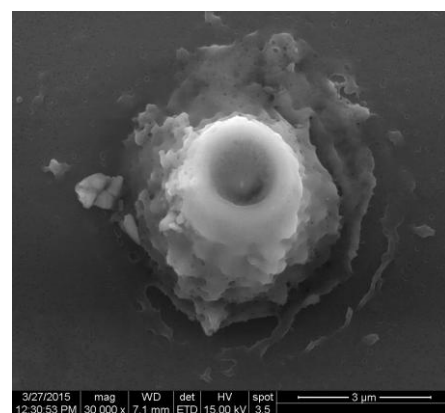
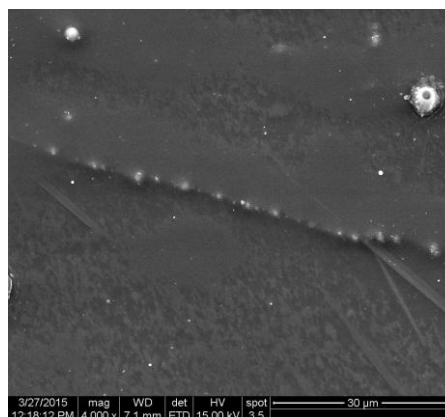
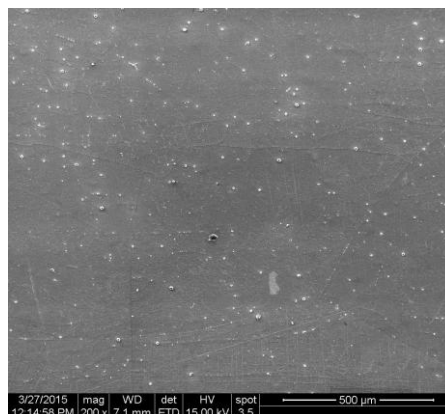


Рис. 1. Поверхность магния после облучения ионами $\text{Sc}^+(2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2})$.

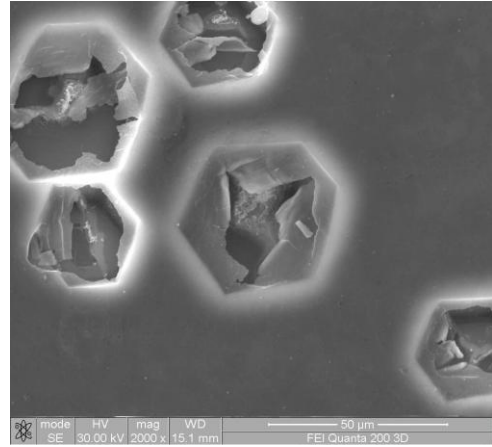
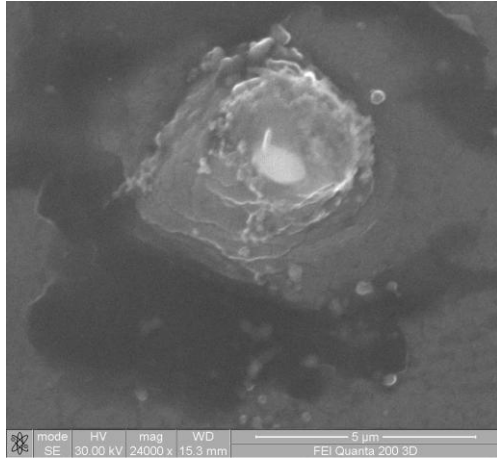


Рис. 2. Форма кратеров после обработки магния ионами Sc^+ ($5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

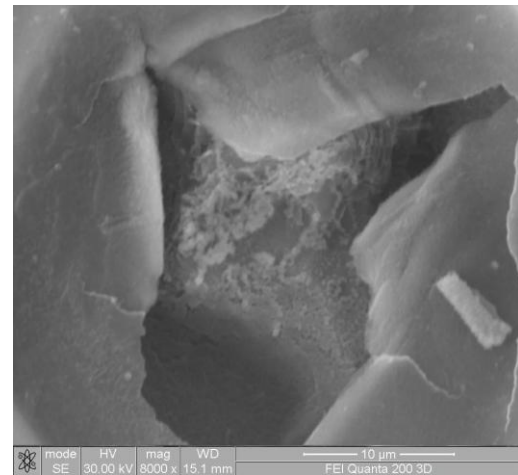
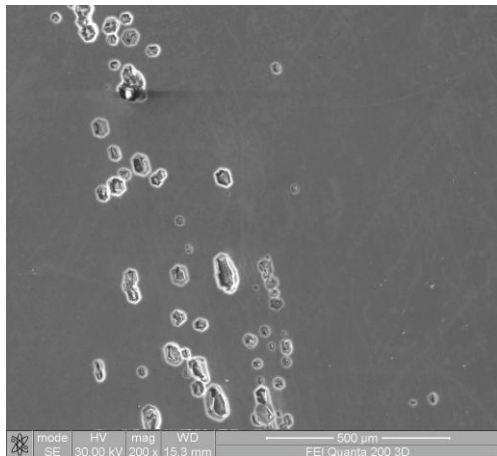
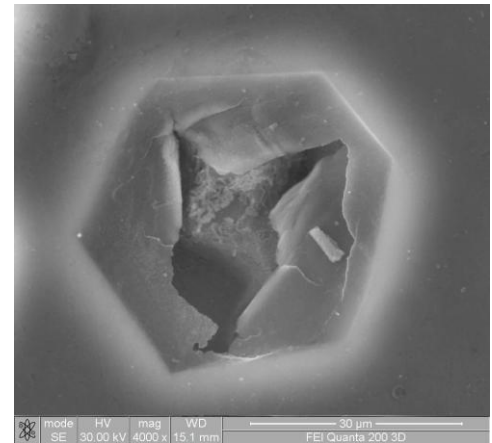
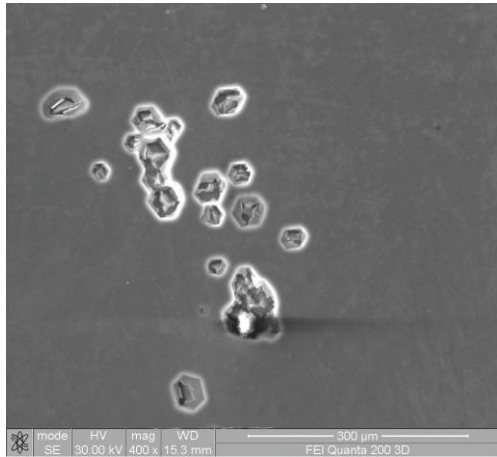


Рис. 3. Поверхность магния после облучения ионами Sc^+ ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$).

импульсными потоками ионов углерода на его поверхности также образуются кратеры. Но все они имели симметричную округлую форму и их глубина изменялась от долей до 2-3 мкм. Кратеры, периметр которых выглядит как шестиугольник, образуются при дозе ионов 10^{18} см^{-2} . При

Рис. 4. Кратеры на поверхности магния (Sc^+ , $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$)

меньших дозах ионов скандия кратеры также образуются, но их форма в целом округлая, хотя имеет сложную структуру (рис. 1, 2).

Заключение

В результате обработки поверхности магния ионами скандия при дозах $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на ней образуются кратеры округлой формы с основанием, которое имеет форму треугольника, прямоугольника и почти правильного шестиугольника. Кратеры с основанием в виде шестиугольника

образуются только при дозе 10^{18} см⁻². Механизм образования таких кратеров нам не известен и требует дополнительного изучения.

2. *Shulov V.A., Nochovnaya N.A.* Crater formation on the surface of metals and alloys during high power ion beam processing. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1999. V. 148. P. 154–158.

3. *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.

Список литературы

1. Ковивчак В.С., Панова Т.К., Михайлов К.А. Поверхностное структурирование поликристаллического магния при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. // Письма в ЖТФ, 2010. Т. 36. Вып. 23. С. 55-61.

THE CHANGE IN THE SURFACE TOPOGRAPHY OF MAGNESIUM UNDER Sc⁺ ION IRRADIATION

M.V. Zhidkov¹, Y.R. Kolobov¹, A.E. Ligachev², G.V. Potyomkin³, O.A. Bureev⁴

¹Belgorod State University, Belgorod, Russia

²A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow

³Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia,

⁴Institute of Electrophysics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

The topography and the structure of magnesium surface after Sc⁺ ion irradiation is investigated. The results of investigations shown significant evolution structure of surface and surface layers.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ СИЛУМИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Ю.Ф. Иванов¹, К.В. Алсараева², Л.П. Бащенко²,

В.Е. Громов², С.В. Коновалов², А.Д. Тересов¹,

¹Институт сильноточной электроники СО РАН,

пр. Академический, 2/3, Томск, 634055, Россия, yufi55@mail.ru

²Сибирский государственный индустриальный университет,

ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия, Luda.baschenco@gmail.com

Осуществлено модифицирование поверхности эвтектического силумина высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, выполнены многоцикловые усталостные испытания. Определен режим облучения, который позволяет повысить усталостную долговечность материала более, чем в три раза. Проведены исследования структуры поверхности облучения и поверхности долговечности разрушения силумина в исходном (необлученном) состоянии и после модифицирования интенсивным импульсным электронным пучком. При частичном оплавлении поверхности облучения процесс модификации пластин кремния сопровождается формированием многочисленных микропор, расположенных вдоль границы раздела пластина/матрица, и микротрещин, расположенных в пластинах кремния. Основными причинами увеличения усталостной долговечности силумина является формирование мультимодальной многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, способной привести к значительному увеличению критической длины трещины.

Введение

Наиболее частой причиной выхода из строя оборудования, механизмов, машин и сооружений является усталостное разрушение материала [1]. В связи с этим актуальным является решение задачи предотвращения усталостных разрушений (увеличения срока службы) ответственных деталей. Как правило, зарождение усталостных трещин наблюдается в поверхностном слое детали [2]. Одним из высокоэффективных методов модификации поверхности деталей и, как следствие, повышения их усталостного ресурса [3–5]

является обработка материала высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. Такая обработка позволяет изменять структуру поверхностного слоя толщиной в десятки микрометров, переводя его в мультимодальное структурно-фазовое состояние и практически не изменяя структурно-фазовое состояние основного объема металла [6–10].

Целью настоящей работы является анализ закономерностей модификации структуры силумина высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, выявление механизмов, ответственных за

разрушение силумина, подвергнутого многоцикловым усталостным испытаниям.

Материал и методика исследования

Исследовали силумин марки АК12 [11]. Усталостные испытания образцов в форме параллелепипеда размерами 8×14×145 мм проводили на специальной установке по схеме циклического несимметричного консольного изгиба [12]. Имитацию трещины осуществляли надрезом в виде полуокружности радиусом 10 мм. Испытания проводили при температуре 300 К, частота нагружения образцов изгибом составляла 15 Гц, нагрузка 10 МПа. Облучение поверхности образцов осуществляли на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН) [8] при энергии пучка электронов 16 кэВ; частоте следования импульсов $0,3 \text{ с}^{-1}$; длительности импульса пучка электронов 50 и 150 мкс; плотности энергии пучка электронов 10-25 Дж/см²; количестве импульсов воздействия 1, 3, 5. Облучению подвергали поверхность образца, находящуюся над имитирующей трещину надрезом. При каждом режиме облучения испытывали по пять образцов. Исследования поверхности облучения и разрушения осуществляли методами оптической (прибор Микровизор металлографический μ Vizo-MET-221) и сканирующей электронной (прибор LEO EVO 50) микроскопии.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Структура силумина перед облучением электронным пучком (структура исходного состояния) характеризуется наличием сравнительно крупных (от десятых долей до десятков микрометра) включений кремния преимущественно пластинчатой морфологии (рис. 1).

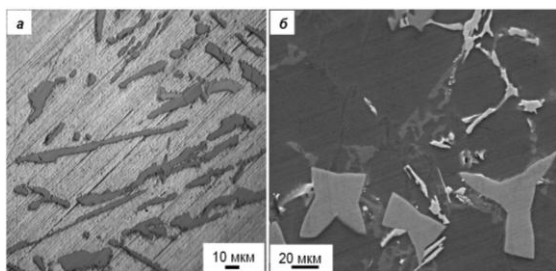


Рис. 1. Структура силумина в исходном (перед облучением) состоянии: а и б – оптическая и сканирующая электронная микроскопия соответственно.

Облучение поверхности силумина интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия в зависимости от плотности энергии пучка электронов сопровождается оплавлением поверхности образца (рис. 2а, б) или плавлением поверхностного слоя материала толщиной от единиц до десятков микрометров (рис. 2в, г).

При оплавлении поверхности образца процесс модификации пластин кремния сопровождается формированием многочисленных микропор, расположенных вдоль границы раздела пластина/

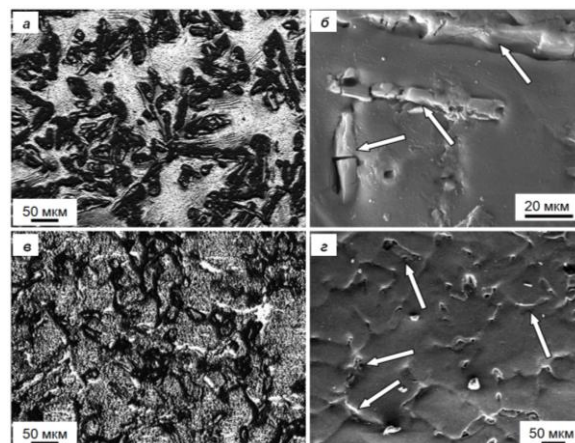


Рис. 2. Структура поверхности силумина, облученного электронным пучком по режимам: 15 Дж/см²; 150 мкс; 3 имп. (а, б) и 20 Дж/см²; 150 мкс; 5 имп. (в, г); а, в – оптическая микроскопия; б, г – сканирующая электронная микроскопия (стрелками на б, г указаны частицы кремния).

матрица, и микротрещин, расположенных в пластинах кремния (рис. 2б). Очевидно, что при последующих испытаниях на усталостную долговечность пластины кремния будут являться концентраторами напряжений (источниками микротрещин).

При плавлении поверхностного слоя материала толщиной от единиц до десятков микрометров структура поверхностного слоя по морфологическому признаку кардинально отличается от структуры исходного образца (рис. 1) и образца, облученного в режиме оплавления поверхности (рис. 2а, б). На поверхности облучения формируется однородная структура зеренного типа (размер зерен эвтектики изменяется в пределах 30...50 мкм) (рис. 2в, г). На границах зерен располагается кремний в виде прослоек или отдельных частиц глобулярной формы, поперечные размеры которых не превышают 10 мкм. Концентраторы напряжений, способные являться источниками разрушения образца, на поверхности облучения не обнаруживаются.

Усталостная долговечность существенно зависит от режима облучения поверхности образцов силумина: при частичном оплавлении поверхности образца (рис. 2а, б) усталостная долговечность в отдельных случаях ниже усталостной долговечности исходных образцов; при облучении в режиме устойчивого плавления поверхностного слоя с формированием на поверхности структуры зеренного типа с глобулярными включениями кремния (рис. 2в, г) усталостная долговечность образцов силумина превышает усталостную долговечность исходного материала более, чем в три раза.

Анализ поверхности усталостного излома образца, облученного электронным пучком по режиму 20 Дж/см²; 150 мкс; 5 имп., показал, что толщина расплавленного слоя изменяется в пределах до 20 мкм. Последующая за плавлением высокоскоростная кристаллизация приводит к формированию мультимодальной структуры, на макроуровне представленной зернами на основе

алюминия, размеры которых изменяются в пределах 30-50 мкм с расположенными на границах частицами кремния, их размеры не превышают 10 мкм (рис. 2в, з). Мезоуровень модифицированного слоя составляют двухфазные (кремний и твердый раствор на основе алюминия) ячейки кристаллизации, выявляемые на поверхности усталостного излома. Размеры ячеек кристаллизации изменяются в пределах от 100 нм до 250 нм.

Заключение

Формирование субмикро- и наноразмерной многофазной структуры является определяющей причиной, способствующей многократному увеличению усталостной долговечности силумина. Снижается уровень локализации пластической деформации в поверхностном слое, приводящий к более равномерному распределению упругих напряжений в более значительном объеме материала при внешнем механическом или температурном воздействии на поверхность. В результате в значительной степени повышается энергия зарождения в поверхностном слое концентраторов напряжения, снижается вероятность образования в поверхностном слое дефектной субструктуры.

Список литературы

1. Коцаньда С. Усталостное растрескивание металлов. М.: Металлургия, 1990. 622 с.
2. Фрактография и атлас фрактограмм / Под ред. Дж. Феллоуза. М.: Металлургия, 1982. 489 с.
3. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Гришунин В.А., Тересов А.Д., Коновалов С.В. // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16. № 2. С. 47–53.
4. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Гришунин В.А., Райков С.В., Коновалов С.В. // Успехи физики металлов. 2013. Т. 14. № 1. С. 67–80.
5. Konovalov S.V., Atroshkina A.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F. // Materials Science and Engineering: A. 2010. Т. 527. № 12. С. 3040–3043.
6. Воробьев С.В., Ивахин М.П., Иванов Ю.Ф., Коновалов С.В., Громов В.Е. Структурно-масштабные уровни многоциклового усталости сталей при импульсном токовом воздействии. Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2008. 270 с.
7. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А. и др. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. Минск: Белорусская наука, 2013. 287 с.
8. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Известия вузов. Физика. 2008. № 5. С. 60–70.
9. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques". P. 205–240. Ed. by Y. Pauleau. Elsevier, 2006. 763 p.
10. Белов А.Б., Быценко О.А., Крайников А.В. и др. Сильноточные импульсные электронные пучки для авиационного двигателестроения / Под общ. ред. А.С. Новикова, В.А. Шулова, В.И. Энгелько. М.: Дипак, 2012. 292 с.
11. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.
12. Соснин О.В., Громов В.Е., Козлов Э.В., Иванов Ю.Ф. Усталость сталей при импульсном токовом воздействии. Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2004. 464 с.

STUDY OF THE FATIGUE FAILURE SURFACE OF SILUMIN SUBJECTED TO HIGH-INTENSITY PULSED ELECTRON BEAM

Yu.F. Ivanov¹, K.V. Alsaraeva², L.P. Bashchenko²,
V.E. Gromov², S.V. Konovalov², A.D. Teresov¹

¹Institute of High Current Electronics SB RAS

2/3, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634036, Russia, yufi55@mail.ru

²Siberian State Industrial University

42, Kirov str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia, Luda.baschenco@gmail.com

The surface modification of the eutectic silumin by high-intensity pulsed electron beam has been carried out, as high-cycle fatigue tests. Exposure mode, allowing increase the material fatigue life more than three times was determined. Studies of the structure of the surface irradiation and surface fatigue failure of silumin in the initial (unirradiated) state and after modification by intense pulsed electron beam was carried out. During partial melting of the surface of the irradiation modification process of silicon plates is accompanied by the formation of numerous large micropores along the boundary plate/matrix, and microcracks located in the silicon plates. The formation of multi-modal, multi-phase, submicro- and nano- sized structure able to lead to a significant increase in the critical length of the crack is a main reason for the increase of the silumine fatigue life.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ГЕНЕРАЦИИ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

А.М. Жукешов, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова, Ж.М. Молдабеков,
Ж. Рысбекова, С. Бейсембаев, К. Серик

*Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
Казахского Национального университета им. аль-Фараби*

В работе представлены результаты по исследованию модификации конструкционных материалов после воздействия импульсными потоками плазмы в режиме со сплошным наполнением. Исследована взаимосвязь изменений в структуре и твердости поверхности материала при различных условиях генерации потока. Показано, что однократная и многократная обработка приводит к различию в структуре и характеристиках модифицированного материала.

Введение

Воздействие импульсных высокоэнергетических потоков на поверхность материала приводит к изменению характеристик тонкого поверхностного слоя толщиной от нескольких десятков до сотен микрон, позволяя сохранить полезные эксплуатационные свойства материала в целом. Основными эффектами воздействия импульсных потоков плазмы являются интенсивный нагрев, обусловленный высокой плотностью мощности, и последующее сверхбыстрое охлаждение со скоростью порядка 10^6 - 10^8 К/с. Эти преимущества позволяют широко использовать импульсные потоки плазмы в различных технологических процессах [1-3].

В работе [4] было исследовано формирование импульсных плазменных потоков, генерируемых ускорителем КПУ-30, в так называемом сплошном режиме. Ускоритель формирует плазменные сгустки со скоростями $(0,2-1,3) \cdot 10^5$ м/с. Концентрация частиц в потоке изменяется в диапазоне от 10^{10} до 10^{14} см⁻³. Плотность энергии плазменного сгустка составляет 5-50 Дж/см², соответственно плотность мощности достигает значений 0,5-5 МВт/см². В работе [4] был использован режим работы ускорителя с импульсным напуском рабочих газов N₂ и СО₂ через электродинамический клапан.

Представляет интерес исследовать воздействие на материал плазмы из воздуха, так как это упрощает реализацию технологического процесса обработки [5]. При использовании достаточно высоких рабочих давлений более 0.1 мм.рт.ст., концентрация азота в воздухе порядка 10^{16} см⁻³. При этом если область плазменного образования достаточно большая, то можно обеспечить необходимую для легирования дозу. Как указано в работе [6], при использовании импульсных плазменных ускорителей внедряемая доза составляет порядка 10^{16} - 10^{17} частиц, что достаточно для легирования металлов. Поэтому, в данной работе исследовано влияние рабочего давления воздуха и количества импульсов на изменения в структуре и процессы фазообразования в углеродистой стали. Для обеспечения требуемых параметров плазмы при обработке исследуемой стали использовался режим работы ускорителя со сплошным наполнением воздуха при рабочих давлениях 0.04 и 0.1 мм.рт.ст.

Основная часть

Образцы исследуемой углеродистой стали были вырезаны в форме пластин размерами 1.5×1.5×0.5 см. Твердость материала по Виккерсу была измерена на металлографическом микроскопе «Метавал» при нагрузке индентора 20 г. Для анализа структурно-фазовых изменений был применен дифрактометр D8 ADVANCE с использованием медного излучения с монохроматором на дифрагированном пучке.

Основой углеродистой стали в исходном состоянии является феррит с ОЦК-решеткой и параметром $a = 2.8691 \pm 0.0005$ Å. Обработка плазмой воздуха при давлении $P=0.04$ Торр привела к образованию фазы с ГЦК-решеткой, которая соответствует фазе аустенита (γ -Fe). Появление γ -Fe говорит о нагреве поверхности стали до температур, при которых возможен переход α -железа (феррита) в γ -Fe и кроме основной фазы феррита образуется аустенитная фаза. В итоге в поверхностном слое материала формируется двухфазный раствор. При этом с ростом плотности энергии (Q) параметр решетки аустенита меняется от $a=3.6172 \pm 0.0047$ Å до $a=3.6223 \pm 0.0028$ Å, что может быть связано с искажением решетки при кристаллизации. По методу Шеррера были определены размеры кристаллитов феррита и аустенита в обработанных образцах (рис. 1). Из рисунка видно, что с ростом Q размеры кристаллитов γ -Fe уменьшаются до размеров кристаллитов феррита. Структурные изменения существенным образом влияют на твердость исследуемого материала. По результатам измерения микротвердости (H_V) поверхности образцов углеродистой стали (рис. 2) можно сказать, что H_V пропорционально зависит от плотности энергии, причем твердость материала при этом возрастает более чем в 4 раза. Рост микротвердости, по видимому, связан с уплотнением поверхностного слоя стали при уменьшении размеров кристаллитов после обработки образцов интенсивным потоком плазмы.

Воздействие несколькими импульсами плазмы воздуха на поверхность образцов углеродистой стали также приводит к структурным изменениям. В образцах исследуемой стали после обработки кроме основного α -твердого раствора железа с параметром кристаллической решетки

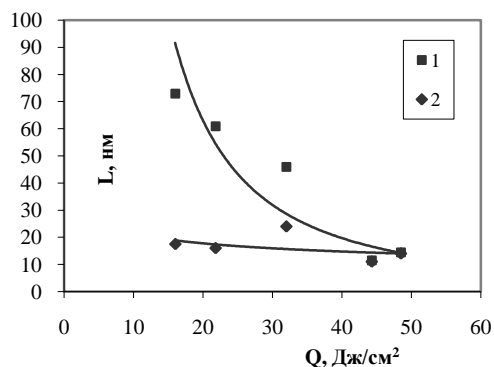


Рис. 1. Однократная обработка (воздух): 1 – феррит, 2 – аустенит.

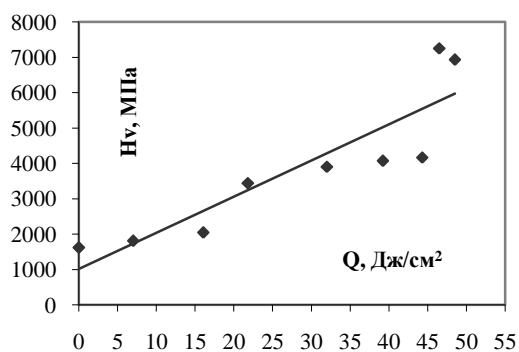


Рис. 2. Изменение микротвердости поверхности обработанных плазмой образцов

$a=2.8603\pm 0.0009$ Å в значительном количестве имеется вторая фаза с параметром решетки $a=3.6295\pm 0.0018$ Å, близким к параметру искаженной решетки аустенита. Кроме того, при обработке 5 и 10 импульсами в образцах в малом количестве присутствует мартенсит (линия $\theta=44.005^\circ$), а обработка 20 и 30 импульсами приводит к образованию в небольшом количестве нитрида железа – $Fe_{24}N_{10}$, который представлен на дифрактограммах уширенными диффузными линиями.

Результаты рентгеноспектрального анализа показывают с количеством импульсов N уменьшение процентного содержания железа и увеличение углерода (таблица). Насыщение углеродом, по-видимому, происходит в результате внедрения его в поверхностный слой образцов из плазмы воздуха в процессе многократной обработки. Уменьшение содержания железа можно

объяснить распылением материала при интенсивном воздействии потока плазмы. Замечено, что при плазменной обработке небольших образцов (диаметр плазменного потока около 8 см) часть материала осажается на элементы держателей.

Зависимость размеров кристаллитов от количества импульсов (N) в случае многократной обработки. Видно, что структурные параметры не сильно изменяются при увеличении N . Измерения микротвердости поверхности углеродистой стали показали, что увеличение твердости происходит при первых пяти импульсах, и в дальнейшем существенно не меняется.

Заключение

По результатам экспериментальных работ по импульсной плазменной обработке углеродистой стали на КПУ-30 можно сделать следующие выводы. При однократной обработке упрочнение материала при увеличении плотности энергии Q связано с уменьшением размеров формируемых кристаллитов α -железа. В случае многократной обработки кроме аустенитной фазы дополнительно формируются мартенсит и нитрид железа, которые существенным образом не влияют на физико-механические свойства поверхностного слоя материала. Наличие нитрида железа показывает, что многократная обработка большим количеством импульсов N в режиме сплошного наполнения воздухом при рабочем давлении 0,1 мм.рт.ст. позволяет легировать поверхностный слой стали. Но для достижения высоких доз внедрения, по-видимому, необходимо использовать большее количество воздействий.

Список литературы

- 1 Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кульментьева О.П. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 111-118.
- 2 Tereshin V.I., Bandura A.N., Bovda A.M. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 2. P.831-833
- 3 Баимбетов Ф.Б., Ибраев Б.М., Жукешов А.М. и др. // Материалы конференции по физике плазмы и плазменным технологиям (ФППТ-2). Минск. 1997. Т.3. С. 551-554
- 4 Zhukeshov A. M. // Plasma Devices and Operations. V. 17. №. 1. 2009. P. 73-81
- 5 Baimbetov F. B., Zhukeshov A. M. and Amrenova A. U. // Technical Physics Letters. 2007. V. 33. № 1. P. 77-79.
- 6 Piekoszewski J. et.al. // Nukleonika. 2000. V. 45. № 3. С.193-197

THE INFLUENCE OF PULSED PLASMA FLOW GENERATION MODE ON CONSTRUCTIONAL STEEL SURFACE

A.M. Zhukeshov, A.T. Gabdullina, A.U. Amrenova, Z.M. Moldabekov,
J. Rysbekova, S. Beysenbaev, K. Serik
Science research institute of physics
of Kazakh national university named after al-Farabi

The research results of the modification of constructional materials after exposure to pulsed plasma flows in continuously filling mode are presented. The interrelation of changes in the structure and hardness of the surface of the material under various conditions of flow generation are researched. It was shown, that single and multiple treatment leads to a difference in structure and characteristics of the modified material.

УСТАЛОСТНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА, ОБРАБОТАННОГО ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Ю.Ф. Иванов¹⁾, Е.А. Петрикова¹⁾, С.В. Коновалов²⁾,
К.В. Алсараева²⁾, А.Д. Тересов¹⁾, В.Е. Громов²⁾

¹⁾Институт сильноточной электроники СО РАН,

пр. Академический, 2/3, Томск, 634055, Россия, yufi55@mail.ru

²⁾Сибирский государственный индустриальный университет,
ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия, gromov@physics.sibsiu.ru

Выполнены усталостные испытания силумина эвтектического состава, облученного интенсивным импульсным электронным пучком. Выявлен режим облучения, позволяющий повысить усталостную долговечность силумина более чем в 2,5 раза. Выполнены исследования структуры и фазового состава и выявлены физические механизмы, ответственные за увеличение усталостной долговечности материала.

Введение

Усталостное разрушение металлов и сплавов является весьма распространенным явлением, возникающим при действии переменных или повторных нагрузок. Процесс разрушения, как правило, начинается с появления микроскопических трещин, которые, быстро развиваясь, приводят к полному разрушению детали. Усталостные трещины зарождаются в зоне действия концентраторов напряжений, которыми могут являться включения второй фазы, микропоры, царапины и выбоины на поверхности детали. Устранение концентраторов напряжений приводит к существенному увеличению ресурса эксплуатации детали и агрегата в целом [1].

Одним из перспективных методов увеличения усталостной долговечности детали является обработка ее поверхности высокоинтенсивным импульсным электронным пучком: существенно повышается энергия зарождения в поверхностном слое концентраторов напряжения [2].

Целью настоящей работы является анализ эволюции структуры силумина, обработанного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, при усталостных испытаниях.

Материал и методика исследования

Усталостным испытаниям подвергали силумин марки АК12 по схеме циклического несимметричного консольного изгиба [3]. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами 8x14x145 мм. Имитация трещины осуществлялась надрезом в виде полукруглости радиуса 10 мм. Температура испытаний 300 К, частота нагружения образцов изгибом составляла 15 с⁻¹ при нагрузке 10 МПа. Облучение поверхности образцов, приготовленных к усталостным испытаниям, осуществляли на установке «СОЛО» [2] при следующих параметрах: энергия электронов 16 кэВ; частота следования импульсов 0.3 с⁻¹; длительность импульса пучка электронов 150 мкс; плотность энергии пучка электронов $E_s = (10-25)$ Дж/см² количество импульсов воздействия 1 - 5. Облучали лицевую поверхность образцов, т.е. поверхность, находящуюся над надрезом, имитирующим трещину. Исследования поверхности

разрушения осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (прибор LEO EVO 50), дефектную структуру разрушенных образцов анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг (прибор JEM-2100, JEOL). Фольги готовили методом ионного утонения (прибор Ion Slicer) из пластинок, вырезанных параллельно поверхности излома на минимально возможном расстоянии от поверхности разрушения.

Результаты исследования и их обсуждение

Выполнена обработка поверхности силумина интенсивным импульсным электронным пучком. Осуществлены усталостные испытания образцов в исходном состоянии и после электронно-пучковой обработки. Выявлен режим облучения, позволивший увеличить усталостную долговечность силумина более чем в 2.5 раза.

Выполнены исследования и установлено, что характерной особенностью исходного силумина является наличие большого количества кристаллитов кремния преимущественно пластинчатой формы (рис. 1, а). Пластины располагаются хаотически, либо декорируют границы зерен сплава. Размеры пластин в плоскости шлифа изменяются в пределах от единиц до десятков микрометров.

Структура, формирующаяся в поверхностном слое силумина при облучении интенсивным электронным пучком по режиму 20 Дж/см²; 150 мкс; 5 имп. (режим максимальной усталостной долговечности), по морфологическому признаку кардинально отличается от структуры исходного образца и образца, облученного по режиму минимальной усталостной долговечности (15 Дж/см²; 150 мкс; 3 имп.) (рис. 1). На поверхности облучения формируется однородная структура зеренного (ячеистого) типа (размер зерен эвтектики изменяется в пределах 30-50 мкм) (рис. 1, в). На границах зерен располагаются глобулярные включения кремния, поперечные размеры которых не превышают 20 мкм.

Облучение силумина электронным пучком с параметрами (15 Дж/см²; 150 мкс; 0.3 с⁻¹; 1 имп.) приводит к частичному оплавлению пластин

кремния, расположенных в поверхностном слое; вокруг пластин формируются микропоры (рис. 1, б). При усталостных испытаниях пластины кремния являются концентраторами напряжений, способствуя преждевременному разрушению материала.

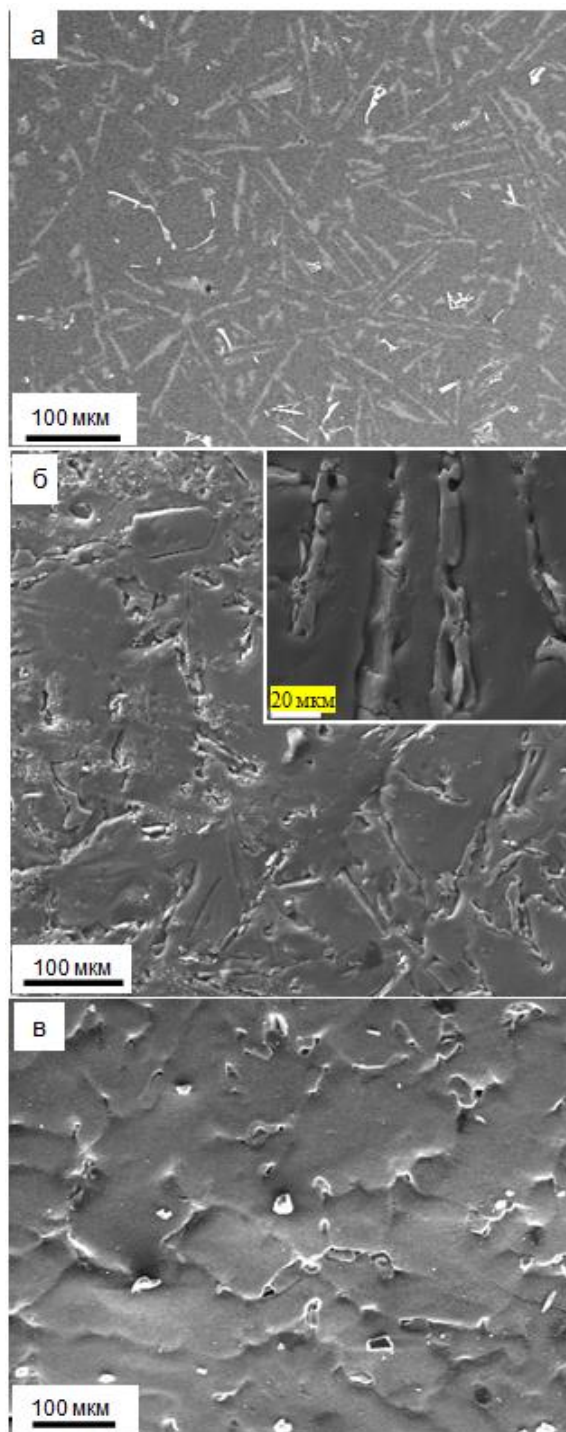


Рис. 1. Структура поверхности силумина в исходном состоянии (а) и после облучения электронным пучком с параметрами б - 15 Дж/см²; 150 мкс; 1 имп.; в - 20 Дж/см²; 150 мкс; 5 имп.

Плавление поверхностного слоя силумина электронным пучком и последующая скоростная кристаллизация приводят к формированию эвтек-

тики, имеющей столбчатое строение (рис. 2). Столбики кристаллизации имеют ячеистое строение (рис. 2). Средние размеры ячеек 450 нм. Ячейки разделены прослойками кремния, поперечные размеры прослоек кремния 80 нм.

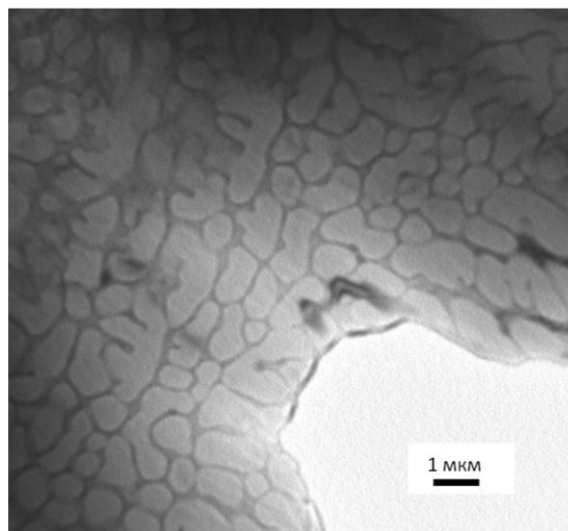


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина, обработанного интенсивным импульсным электронным пучком.

Усталостные испытания при числе циклов нагружения 72500 не приводят к разрушению структуры столбчатой (ячеистой) кристаллизации. Однако существенным образом преобразуется структура прослоек кремния. А именно, прослойки кремния разбиваются на отдельно расположенные частицы, размеры которых изменяются в пределах (15-30) нм.

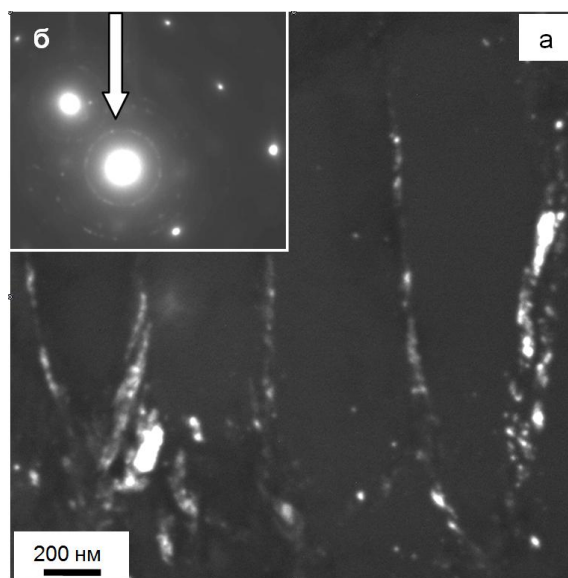


Рис. 3. Темнопольное изображение (а), полученное в рефлексе [111] Si, б – микроэлектронграмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле. Количество циклов нагружения 72500.

После 574000 циклов нагружения в поверхностном слое формируется структура, лишь отдаленно напоминающая структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Во-первых, в 2-3

раза увеличивается толщина прослоек, разделяющих ячейки алюминия (рис. 4а).

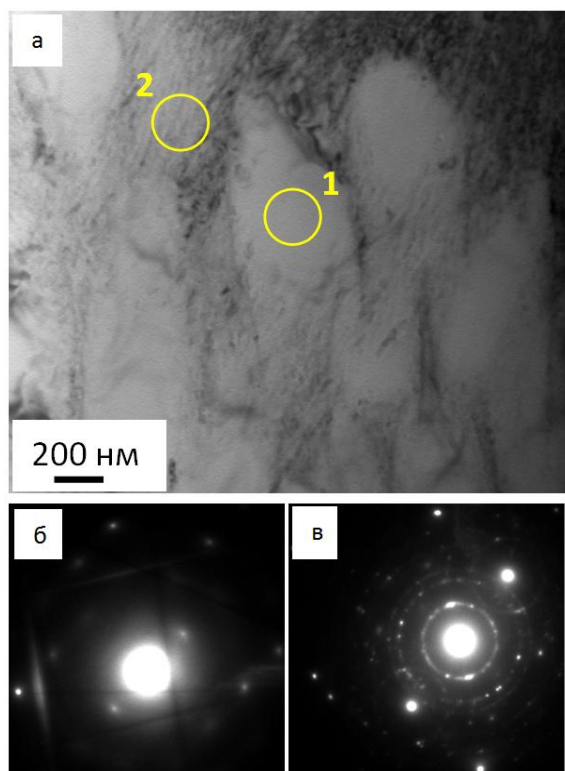


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина, обработанного интенсивным импульсным электронным пучком (20 Дж/см^2 ; 150 мкс ; 0.3 с^{-1} ; 5 имп.); а – светлое поле; б, в – микроэлектроннограммы, полученные с участков 1 и 2, соответственно. Количество циклов до разрушения 574000.

Во-вторых, микроэлектроннограммы, полученные с прослоек, приобретают ярко выраженный кольцевой характер (рис. 4в); полученные с объема ячеек, остаются точечными (рис. 4б). В-третьих, прослойки разбиваются на разориентированные полосы (рис. 4а). В объеме полос выявляется наноразмерная субструктура.

Закключение

Осуществлено модифицирование поверхности образцов эвтектического силумина высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, выполнены усталостные испытания и выявлен режим облучения, позволивший повысить усталостную долговечность материала в 2.5-3 раза. Показано, что основной причиной увеличения усталостной долговечности силумина является диспергирование и квазиоднородное распределение кристаллов кремния в модифицированном слое. Выявлено формирование в поверхностном слое структуры ячеистой (столбчатой) кристаллизации (средний размер ячеек 450 нм). Показано, что ячейки разделены прослойками кремния толщиной 80 нм . Установлено, что многоцикловые усталостные испытания силумина, подвергнутого облучению высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, приводят к преобразованию структуры ячеистой кристаллизации, заключающемуся в разрушении прослоек кремния и формировании протяженных (толщиной до 250 нм) двухфазных слоев, оконтуривающих ячейки алюминия и содержащих наноразмерные (до 10 нм) частицы кремния. Выявлено, что источниками усталостных микротрещин являются исключительно пластины кремния микронных и субмикронных размеров, не растворившиеся при электронно-пучковой обработке.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00091)

Список литературы

1. Коцаньда С. Усталостное разрушение металлов. М.: Metallurgiya, 1976. 456 с.
2. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А. и др. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой Минск: «Белорусская наука», 2013. 287 с.
3. Соснина О.В., Громова В.Е., Козлова Э.В., Иванов Ю.Ф. и др. Усталость сталей при импульсном токовом воздействии. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2004. 464 с.

FATIGUE DURABILITY OF THE EUTECTIC SILYMIN PROCESSED BY THE HIGH-INTENSITY PULSE ELECTRON BEAM

Yu.F. Ivanov¹), E.A. Petrikova¹), C.V. Konovalov²), K.V. Alsaraeva²), A.D. Teresov¹), V.E. Gromov²)

¹Institute of High Current Electronics SB RAS,

Akademicheskoy Avenue, 2/3, Tomsk, 634055, Russia, yufi55@mail.ru

²Sibirian State Industrial University,

42 Kirov St., Novokuznetsk, 654007, Russia, gromov@physics.sibsiiu.ru

Fatigue tests are carried out and the radiation mode which allowed to increase fatigue durability of material in 2,5 ... 3 times is revealed. It is shown that dispersing and quasihomogeneous distribution of crystals of silicon in the modified layer is the main reason for increase in fatigue durability of silymin. Formation in a blanket of structure of cellular (column) crystallization (the average size of cells of 450 nanometers) is revealed. It is shown that cells are divided by silicon 80 nanometers thick layers. It is established that multi-cycle fatigue tests of the silymin subjected to radiation by a high-intensity pulse electron beam lead to the transformation of structure of cellular crystallization consisting in destruction of layers of silicon and formation of the extended two-phase layers (up to 250 nanometers thick) delineating cells of aluminum and containing nanodimensional (to 10 nanometers) silicon particles. It is revealed that sources of fatigue microcracks are only the plates of silicon of the micron and submicrons sizes which aren't dissolved at an electronic beams to processing.

БЫСТРАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Ni/Si

С.В. Канникин¹⁾, О.В. Сербин¹⁾, С.Б. Куцев¹⁾, М.И. Маркевич²⁾, А.М. Чапланов²⁾,
В.А. Солодуха³⁾, Я.А. Соловьев³⁾, О.Э. Сарычев³⁾, А.Г. Короза⁴⁾, П.П. Першукевич⁴⁾

¹⁾Воронежский государственный технический университет,
Московский пр., 14, Воронеж, 394026, Россия

²⁾Физико-технический институт НАН Беларуси,

ул. Купревича, 10, Минск, Беларусь, char@inel.bas-net.by

³⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
ул. Казинца И.П., 121А, Минск, 220108, Беларусь

⁴⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, Минск, Беларусь

Приведены результаты электронографических исследований и оптических свойств силицидов никеля, полученных быстрой термической обработкой (БТО) гетероструктуры Ni-5%Pt/Si. Определены коэффициенты отражения тонких пленок NiSi и Ni₂Si, полученных в результате БТО слоистой структуры Ni-5%Pt/Si на кремниевых подложках ориентации (100). Показано, что различие в спектрах отражения связано с различным фазовым составом силицидов.

Введение

Создание нового поколения элементной базы для микроэлектроники основывается в большой степени на использовании различных наноразмерных и наноструктурированных материалов с требуемыми свойствами [1-3, 6, 7]. Среди таких материалов можно отметить тонкие пленки силицидов никеля. Тонкие проводящие слои силицида никеля (NiSi) начинают широко использовать в комплементарных МОП структурах в качестве электрода или контактного слоя, поскольку они характеризуются очень низким удельным сопротивлением и низким контактным сопротивлением как на n-, так и на p-легированном кремнии [4, 5]. Известно также, что другое соединение никеля с кремнием – Ni₂Si имеет более высокое удельное сопротивление, которое также может образовываться в процессе БТО из пленки NiSi, существенно ухудшая проводимость. В данной работе рассматривается БТО слоистой структуры Ni-5%Pt/Si с применением ксеноновых ламп.

Основная часть

Силициды никеля формировались методом твердофазной реакции пленок никеля с кремнием. Общая последовательность проведения процесса заключалась в очистке кремниевой пластины от слоев естественного окисла, нанесении на поверхность пластины пленок Ni-5%Pt и проведении твердофазной реакции образования силицида в области контакта металла с кремнием методом БТО. В качестве исходных подложек использовали пластины монокристаллического кремния ориентации (100).

Быстрая термическая обработка излучением ксеноновых лам системы Ni-5%Pt/Si проводилась в диапазоне плотностей энергии от 100 до 370 Дж/см² и длительностей импульса 1.2-2.6 с. В установке УОЛП-1М нагрев кремниевых пластин осуществляется излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Установка состоит из трех блоков питания ламп ИНП 16/250, блока управления, кварцевого облучателя, блока контактов и модернизированной камеры для отжига кремниевых подложек в вакууме при остаточ-

ном давлении 3·10⁻³ Па. Для обеспечения воспроизводимости технологических результатов на установке предусмотрено автоматическое поддержание заданного уровня энергетической экспозиции на обрабатываемой пластине независимо от колебания напряжения питающей сети и изменения параметров ламп за счет введения обратной связи по излучению ламп. Наружная поверхность кварцевого реактора покрыта диффузионным отражающим покрытием, практически не изменяющимся во всем спектральном диапазоне излучения ксеноновых ламп с коэффициентом отражения 0.9. Схема реактора показана на рис. 1.

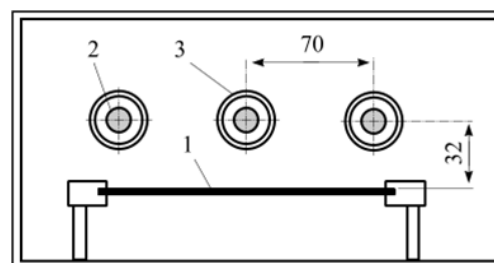


Рис. 1. Сечение реактора из нержавеющей стали установки БТО УОЛП - 1М: 1 – обрабатываемая кремниевая пластина, 2 - лампы ИНП 16/250, 3 - кварцевая трубка.

Исследования фазовых превращений в исследуемых системах проводились на электронографе ЭМР-102. Для идентификации электронограмм использовали базу данных «The International Centre for Diffraction Data». Измерение спектров ИК – отражения образцов производилось на ИК Фурье спектрометре NEXUS 470 (Nicolet Instrument, USA) общепринятым методом отражения-поглощения (R-A) с помощью приставки Micro Specular Reflectance Accu-2x (Perkin Elmer, USA) под углом 20° к нормали. На рис. 2 представлены электронограммы от исследуемых соединений. Используя методы быстрой термической обработки, были получены монофазные поликристаллические пленки силицидов никеля –

NiSi. Используя методы быстрой термической обработки, были получены монофазные поликристаллические пленки силицидов никеля - NiSi, Ni₂Si (рис. 2).

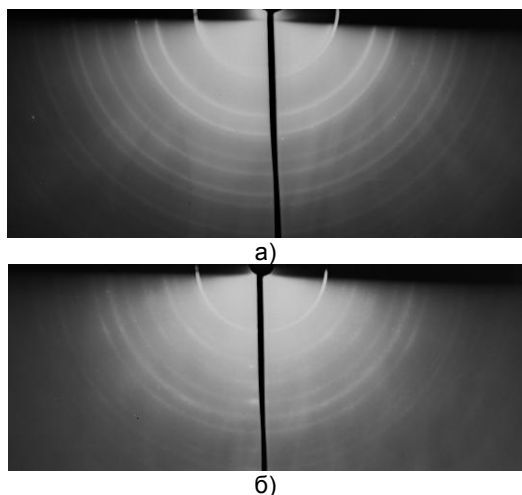


Рис. 2. Электрограммы от а) Ni₂Si, б) NiSi.

На рис. 3 представлены ИК – спектры отражения образцов NiSi, Ni₂Si.

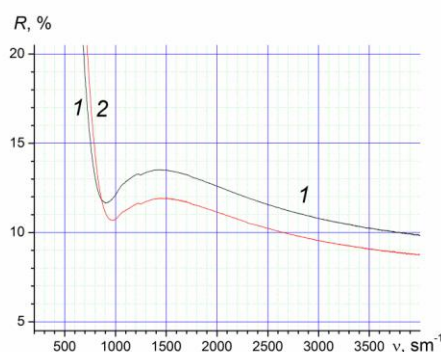


Рис. 3. Спектры отражения от образцов: 1-Ni₂Si, 2- NiSi.

Проведенные измерения спектров отражения позволили выявить основные закономерности в изменении $R(\nu)$.

Из анализа спектров следует, что в диапазоне волновых чисел 500 - 800 cm^{-1} наблюдается

уменьшение коэффициента отражения примерно до 11% и 12% для обоих силицидов. Затем коэффициенты отражения увеличиваются до 14% для Ni₂Si и 12% для NiSi (максимумы на кривой отражения), затем кривые монотонно спадают в области волновых чисел 1500 - 3500 cm^{-1} . Обращает на себя внимание факт, что минимумы отражения сдвинуты относительно друг друга примерно на 100 cm^{-1} , что связано с различным фазовым составом силицида никеля. Таким образом, изменяя состав пленок можно регулировать коэффициенты отражения.

Заключение

В результате анализа спектров отражения света определены коэффициенты отражения тонких пленок NiSi и Ni₂Si, полученных в результате БТО слоистой структуры Ni-5%Pt/Si на кремниевых подложках ориентации (100). Установлено, что различие в спектрах отражения связано с различным фазовым составом силицидов. Показано, что различные значения минимумов коэффициентов отражения позволяют определить пленки разного фазового состава.

Анализ экспериментальных данных показывает, что БТО с использованием ксеноновых ламп позволяет сформировать слой низкоомного силицида никеля NiSi.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 271 с.
2. Houmada K. [et al.] // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 06351/1- 06351/9.
3. Гулдстейн Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М.: Мир, 1984. 303 с.
4. Качурина Е.Е., Мякинченко В.И., Щеглов В.В. // Обзоры по электрон. Технике. Сер. Полупроводниковые приборы. М., 1982. Вып.7.С.54.
5. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
6. Анищик В. М. Горушко В.А., Пилипенко В.А., Пономарь В.Н., Понарядов А.А., Пилипенко И.В. Физические основы быстрой термообработки. Минск. БГУ, 2000.135 С.
7. Куцев С.Б., Маркевич М.И., Чапланов А.М., Щербанова Е.Н. // Металлофизики и новейшие технологии. 2011. Т.33. №7. С. 937-944.

RAPID THERMAL TREATMENT OF Ni/Si HETEROSTRUCTURE

S.V. Kannikin¹, O.V.Serbin¹, S.B. Kushev¹, M.I. Markevich², A.M. Chaplanov², V.A. Soloduha³, Ya.A. Solovyov³, O.E. Sarychev³, A.G. Koroza⁴, P.P. Pershukovich⁴,

¹Voronezh State University, Moskovskii Prospekt 14, Voronezh 394006, Russia.

²National Academy of Sciences of Belarus, Physical-Technical Institute, Kuprevich St.10, 220141 Minsk, Belarus

³JSC "Integral" - managing company "Integral" 220108, Minsk, ul. Kazintsa IP, 121A, Belarus

⁴Institute of Physics. B.I Stepanova, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti ave., Minsk, Belarus

In the paper the results of phase composition, the structure of compound silicide of nickel of Ni/Si heterosystem, synthesized by pulse photon treatment are presented.

The results of electron diffraction studies and optical properties of nickel silicides obtained by rapid thermal annealing (RTA) heterostructure Ni-5%Pt/Si. Determine the reflection coefficients of thin films NiSi and Ni₂Si resulting RTA layered structure Ni-5% Pt/Si for silicon substrates (100) orientation. It is shown that the difference in reflection spectra is associated with a different phase structure silicide.

КОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Н.Н. Коваль^{1,2)}, Ю.Ф. Иванов^{1,2)}, Ю.Х. Ахмадеев¹⁾, И.В. Лопатин¹⁾,
Е.А. Петрикова^{1,2)}, О.В. Крысина^{1,2)}, В.В. Шугуров¹⁾

¹⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), пр. Академический 2/3, Томск, 634055, Россия, koval@opee.hcei.tsc.ru, yufi55@mail.ru, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru, lopatin@opee.hcei.tsc.ru, elizmarkova@yahoo.com, krycina_82@mail.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru

²⁾ Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина 32, Томск, 634050, Россия

Представлены результаты, полученные при исследовании фазового и элементного состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств технически чистого титана ВТ1-0, подвергнутого комбинированной обработке, сочетающей азотирование в плазме газового разряда низкого давления и нанесение нитридного покрытия. Выполнен анализ закономерностей, рассмотрены физические механизмы модификации структуры, выявлены оптимальные режимы воздействия, позволяющиекратно повысить микротвердость и износостойкость титанового сплава.

Введение

В большинстве случаев физические, химические, прочностные и другие основные свойства поверхности материалов и изделий определяют срок службы деталей, машин и механизмов [1-3]. С точки зрения модификации поверхности перспективными являются комплексные электронно-ионно-плазменные методы [4], сочетающие в различной последовательности обработку материала плазменными потоками, ионными пучками, облучение ускоренными электронами и т.д. [4, 5]. Известно, что титан и его сплавы характеризуются высоким коэффициентом трения в парах с практически любыми металлами, что связано со способностью титана налипать на сопряженную с ним поверхность и задирааться [6]. Т.о. износ детали из титана становится чрезмерно высоким, что существенно ограничивает использование титана и его сплавов в промышленности. Следовательно, применение титана без модифицированной поверхности в ряде случаев экономически не оправдано.

Целью настоящей работы является выявление и анализ закономерностей формирования структуры и свойств поверхностного слоя титана, подвергнутого азотированию в плазме газового разряда низкого давления с последующим нанесением нитридного покрытия.

Основная часть

В качестве материала исследования был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0. Насыщение поверхности образцов азотом осуществляли в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления с использованием источника газоразрядной плазмы «ПИНК» (ИСЭ СО РАН, г. Томск) [7]. Азотирование осуществляли при температурах 550, 600, 650, 700 °С в течение 1, 3 и 5 часов.

Синтез покрытий на поверхности исходных образцов из технически чистого титана ВТ1-0 и образцов титана ВТ1-0, подвергнутых предварительному азотированию, проводили на модернизированной ионно-плазменной установке «КВИНТА» (ИСЭ СО РАН, г. Томск), предназначенной

для электродугового азотирования и плазменно-ассистированного вакуумно-дугового синтеза покрытий различного назначения. Наносили покрытие состава TiN и TiCuN толщиной 0.5 мкм.

Тестирование образцов до и после азотирования выявило увеличение твердости поверхностного слоя обработанного материала более чем в 3 раза. Установлено, что упрочнение поверхностного слоя титана зависит как от температуры, так и от времени азотирования. А именно, при температуре 500 °С упрочнение поверхностного слоя при указанных нагрузках на индентер не выявляется, что, очевидно, свидетельствует о низком уровне насыщения поверхностного слоя азотом. При температурах 600 °С и 650 °С наблюдается упрочнение поверхностного слоя и лицевой, и тыльной сторон образцов (более существенное – на лицевой стороне образца и менее существенное – на тыльной). Упрочнение поверхностного слоя обеих сторон образцов титана, азотированных при температуре 650 °С, носит затухающий характер. При температуре 600 °С азотирование лицевой стороны образца также носит затухающий характер; на тыльной стороне образцов выявлено линейное увеличение твердости поверхностного слоя материала с ростом времени азотирования.

Трибологические испытания образцов после азотирования и сравнительный анализ профилеграмм дорожек износа показали, что увеличение твердости поверхностного слоя титана после азотирования более, чем в 3 раза, приводит к снижению (более, чем в 4 раза) коэффициента трения и повышению (более, чем в 8 раз) износостойкости лицевой поверхности образцов, подвергнутых азотированию при температуре 650 °С (3 ч). Азотирование при других условиях (вариация температуры и времени) приводит к формированию модифицированного поверхностного слоя с более низкими трибологическими характеристиками. Это обусловлено, с одной стороны, сравнительно низким уровнем азотирования (при температурах азотирования ниже 650 °С), а с другой стороны, интенсификацией процесса травливания поверхностного слоя с увеличени-

ем времени азотирования при 650 °С. Следовательно, можно предположить, что для указанных в работе параметров оптимальным будет азотирование при температуре 650 °С в течение 3 час.

Исследования, выполненные методами рентгеноструктурного анализа, выявили наличие в поверхностном слое титана, подвергнутого азотированию при температуре 650 °С (3 час.) ϵ -фазы (Ti_2N), содержание которой для лицевой стороны составляет 24.8 % и для тыльной стороны – 1.8 %. Частицы ϵ -фазы, как показали исследования, выполненные методами сканирующей электронной микроскопии, располагаются в объеме на границах зерен и субзерен. На тыльной стороне образца средние размеры частиц, расположенных на границах зерен, составляют 0.3 мкм; на границах субзерен – 0.1 мкм. На лицевой стороне образца средние размеры частиц, расположенных в объеме и на границах зерен и субзерен, равны 0.25 мкм. Микрорентгеноспектральный анализ выявил присутствие на обеих сторонах образца атомов азота, концентрация которых на тыльной стороне составляет 33 ат.%, на лицевой – 36 ат. %.

Таким образом, увеличение прочностных и трибологических характеристик материала обусловлено насыщением кристаллической решетки атомами азота, формированием субзеренной структуры и выделением частиц нитрида титана Ti_2N . Азотирование лицевой поверхности образца сопровождается выделением частиц нитрида титана практически равномерно по поверхности образца; на тыльной стороне преимущественными местами выделения частиц нитрида титана являются границы зерен и субзерен.

После синтеза износостойких нанокристаллических покрытий состава TiN и $TiCuN$ на поверхности технического чистого титана BT1-0, находящегося в исходном состоянии и подвергнутого азотированию, были выполнены электронно-микроскопические исследования структуры покрытия. Показано, что покрытия имеют столбчатую структуру (рис. 1а, б); размер кристаллитов покрытия TiN изменяется в пределах 80-100 нм; размер кристаллитов покрытия состава $TiCuN$ изменяется в пределах 10-20 нм.

Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что покрытие состава TiN имеет ГЦК кристаллическую решетку с параметром $a = 0.42584$ нм; размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $D = 10$ нм; величина упругих микроискажений кристаллической решетки $\Delta d/d = 4.7 \cdot 10^{-3}$. Покрытие состава $TiCuN$ также имеет ГЦК кристаллическую решетку с параметром $a = 0.42824$ нм; $D = 11$ нм; $\Delta d/d = 4.5 \cdot 10^{-3}$.

Твердость покрытия состава $TiCuN$ (35-40 ГПа) в ≈ 2 раза выше твердости покрытия TiN (20-25 ГПа). Твердость системы покрытие (TiCuN) / (BT1-0) подложка исследовали методами наноиндентирования. На рис. 2 представлены результаты, демонстрирующие изменение твердости системы покрытие (TiCuN) / (BT1-0) подложка в зависимости от нагрузки на индентор. Отчетливо видно, что покрытие, нанесенное на исходные образцы титана, уже при минимальных (20-25 мН) нагрузках на индентор разрушается, и прибор

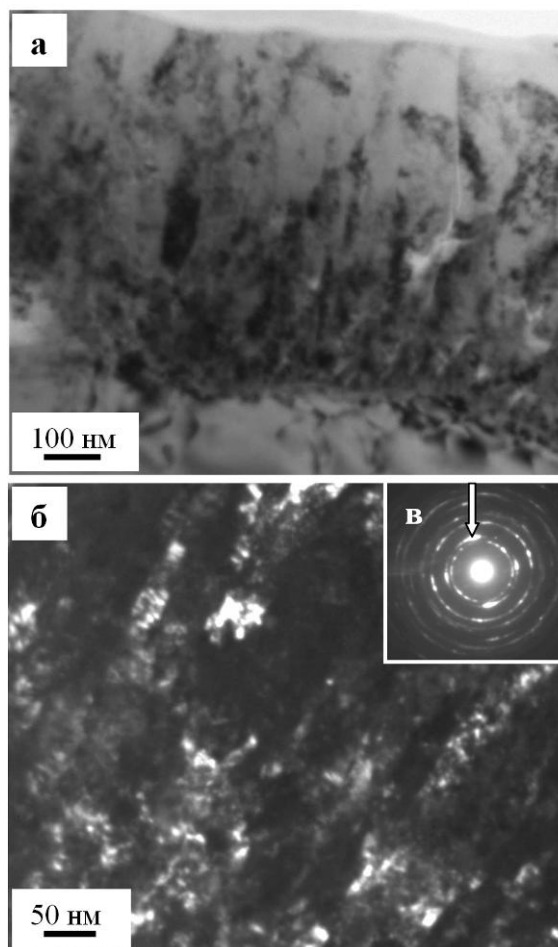


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение покрытия состава $TiCuN$; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе $[200]TiCuN$; в – микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле).

фиксирует твердость исходного титана (рис. 2, кривая 2). Предварительное азотирование титана способствует формированию протяженного поверхностного слоя, твердость которого кратно (до 4 раз) превосходит твердость образца исходного титана (рис. 2, кривая 1).

По результатам исследований износостойкости системы покрытие/подложка, установлено, что нанесение твердого покрытия на поверхность образцов титана, не подвергавшихся дополнительному азотированию сопровождается увеличением скорости износа в ≈ 1.5 раза.

Причиной этому является разрушение покрытия вследствие наличия сравнительно мягкой подложки и быстрого изнашивания подложки в присутствии твердых частиц покрытия. Нанесение покрытия на поверхность образцов титана, предварительно подвергавшихся азотированию при температуре 650 °С (3 ч), способствует снижению скорости изнашивания в ≈ 80 раз. Учитывая представленные выше результаты, можно отметить, что нанесение покрытия на поверхность титана, подвергнутого предварительному азотированию, снижает скорость изнашивания материала в ~ 10 раз относительно азотированных образцов титана без покрытия.

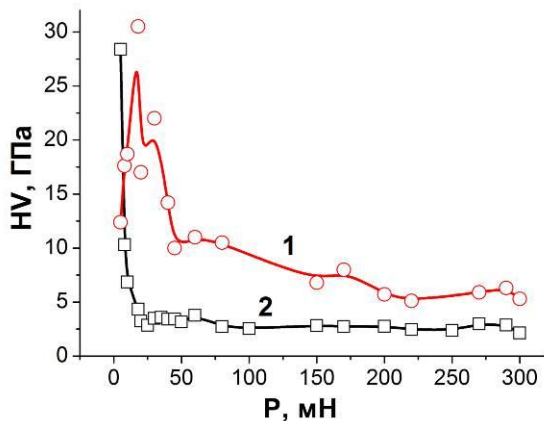


Рис. 2. Зависимость микротвердости системы покрытие (TiCuN) / (титан) подложка от нагрузки на индентер; 1 – покрытие нанесено на образец титана после азотирования при температуре 650 °С (3 час.); 2 – покрытие нанесено на исходный образец титана.

Заключение

Выполнен анализ структуры и свойств технически чистого титана марки VT1-0, подвергнутого азотированию в плазме газового разряда низкого давления с использованием плазмогенератора «ПИНК». Выявлен оптимальный режим азотирования, позволивший более чем в 4 раза снизить коэффициент трения, повысить более чем в 8 раз износостойкость и более чем в 3 раза микротвердость технически чистого титана VT1-0. Показано, что увеличение прочностных и трибологических характеристик материала обусловлено насыщением кристаллической решетки титана атомами азота, формированием субзеренной структуры, выделением частиц нитрида титана Ti_2N .

Установлено, что формирование твердого нанокристаллического покрытия состава TiCuN и TiN на поверхности титана не способствует улуч-

шению трибологических свойств материала. Формирование твердого нанокристаллического покрытия на образцах титана, подвергнутых предварительному азотированию, приводит к многократному (до 80 раз относительно исходного состояния и до 10 раз относительно состояния после азотирования) увеличению износостойкости материала.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 14-29-00091).

Список литературы

1. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
2. Будилов В.В., Коваль Н.Н., Киреев Р.М. Рамазанов К.Н. Интегрированные методы обработки конструктивных и инструментальных материалов с использованием тлеющих и вакуумно-дуговых разрядов. М.: Машиностроение, 2013. 320 с.
3. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н., Углов В.В., Черенда Н.Н., Бибик Н.В., Асташинский В.М. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / Под ред. Ласковнева А.П. Минск: Беларусь. наука, 2013. 287 с.
4. Перспективные радиационно-лучевые технологии обработки материалов: Учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин и др. М.: Круглый стол, 2001. 528 с.
5. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов: Монография / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. - М.: Изд-во МГУ, 2005. 640 с.
6. Титановые сплавы в машиностроении / Б. Б. Чечулин, С. С. Ушков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн. Л.: «Машиностроение», 1977. 248 с.
7. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Толкачев В.С., Лопатин И.В., Щанин П.М. // Известия ВУЗов. Физика. 2001. Т. 44. № 9. С. 28-35.

COMPLEX MODIFICATION OF TITANIUM ALLOY SURFACE BY ION-PLASMA METHODS

Nikolay Koval^{1,2}, Yuriy Ivanov^{1,2}, Yuriy Akhmadeev¹, Ilya Lopatin¹,
Elizaveta Petrikova^{1,2}, Olga Krysina^{1,2}, Vladimir Shugurov¹

¹Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskoy ave., Tomsk, 634055, Russia
koval@opee.hcei.tsc.ru, yufi55@mail.ru, ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru, lopatin@opee.hcei.tsc.ru,
elizmarkova@yahoo.com, krysina_82@mail.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru

²National Research Tomsk State University, 32 Lenin ave. Tomsk, 634050, Russia

The results obtained in the study of phase and elemental composition, defect substructure, mechanical and tribological properties of commercially pure titanium VT1-0 subjected to a combined treatment have been shown. The last one includes nitriding in plasma gas discharge of low pressure and nitride coating deposition. The analysis of laws have been carried out, physical mechanisms of the modification of the structure have been discussed, the optimal modes of treatment, allowing a multiple increase microhardness and wear resistance of the material have been detected.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Д.Д. Руренко, Т.Н. Черноок
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск, 644077, Россия, kvs@univer.omsk.su; PanovaTV@omsu.ru

Исследованы повреждения натрий-силикатного стекла, вызванные воздействием мощного ионного пучка наносекундной длительности с различной плотностью тока. Определены характерные виды повреждений (волосные и дискообразные трещины). Обсуждены возможные механизмы их образования.

Введение

Модификация поверхностных свойств материалов под действием мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности происходит вследствие протекания ряда быстрых физических процессов – нагрева, плавления, кристаллизации расплава, охлаждения. После протекания этих процессов в приповерхностных слоях остаются остаточные напряжения, знак которых (отрицательные - растягивающие или положительные - сжимающие) существенно влияет на эксплуатационные характеристики модифицированных материалов. Формирование растягивающих напряжений критической величины приводит к разрушению материала. Экспериментальное исследование напряженного состояния в металлах и сплавах различными методами дает их усредненное значение по большой площади, хотя разрушение всегда начинается с локальных областей, имеющих напряжения превышающие предел прочности.

В работе для установления общих тенденций разрушения материалов, облучаемых МИП используется модельный материал, в качестве которого выбрано натрий-силикатное стекло, обладающее невысокой механической прочностью и прозрачное в видимом диапазоне, что позволяет исследовать как поверхностное, так и объемное разрушение.

Основная часть

Облучение образцов стекла проводилось на ускорителе "Темп" ионным пучком со следующими параметрами: состав пучка - 70% C^+ и 30% H^+ , $E = 250$ КэВ, $j = 20 - 150$ А/см², $\tau = 60$ нс. В экспериментах варьировались средняя плотность тока (j), число импульсов облучения (n), температура образцов в момент облучения (T). Толщина образцов (1,5 – 2,5 мм) значительно превышала проективный пробег ионов углерода и протонов пучка в стекле. Перед облучением образцы подвергались отжигу для уменьшения механических напряжений. Для облучения стекол при повышенных температурах (до 250°C) использовался резистивный нагреватель. За 2 секунды до облучения нагреватель отключался, чтобы исключить влияние магнитного поля нагревателя на ионный пучок. Морфологию поверхности и приповерхностного слоя облученных стекол исследо-

вали методами сканирующей электронной и оптической микроскопии.

Воздействие МИП с $j \geq 20$ А/см² и $n=1$ на натрий-силикатное стекло приводит к образованию на облученной поверхности сетки поверхностных, так называемых "волосных" трещин (рис. 1).

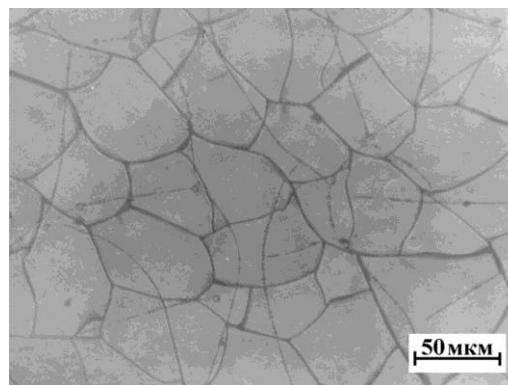


Рис. 1. Поверхность натрий-силикатного стекла после воздействия МИП с $j=150$ А/см² и $n=1$ (поверхность покрыта тонким слоем алюминия).

С увеличением j поперечный размер блоков разрушения (областей материала ограниченных "волосными" трещинами) уменьшается. Увеличение n от 1 до 3 при фиксированной плотности тока пучка ($j = 150$ А/см²) так же приводит к уменьшению средних поперечных размеров блоков разрушения. "Волосные" трещины на поверхности распределены неравномерно, что отражает пространственное распределение поля напряжений, возникающего при воздействии МИП. При $j \geq \sim 70$ А/см² появляются новые очаги разрушения в виде трещин, параллельных поверхности облучения. При наблюдении в отраженном свете на этих трещинах образуются интерференционные кольца, которые свидетельствуют о "дискообразной" форме этих трещин (рис. 2). В стекле "дискообразные" трещины локализованы на глубинах до ~ 15 мкм от облучаемой поверхности. Значительная часть разрушенных фрагментов из-за отслоения оказывается приподнятой над поверхностью, а некоторые из них вообще удалены. После удаления фрагментов в области этих трещин отчетливо видны полости правильной цилиндрической формы (рис.

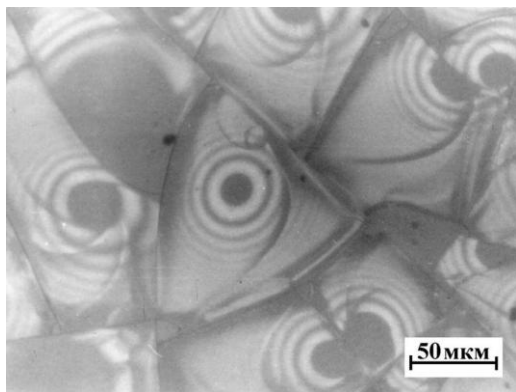


Рис. 2. Поверхность натрий-силикатного стекла после воздействия МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

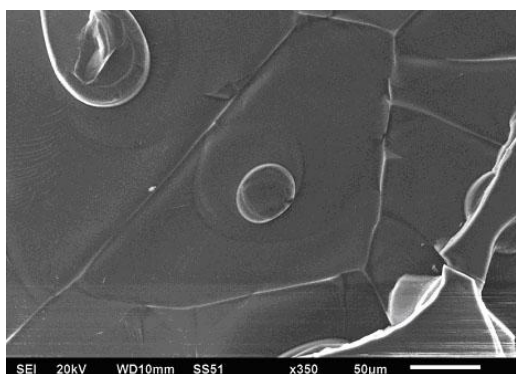


Рис. 3. Поверхность «дискообразной» трещины в натрий-силикатном стекле после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

3), которые, как правило, смещены относительно центра фрагмента разрушения. Установлено, что "дискообразные" трещины образуются не только в момент облучения, но и в течение достаточно большого промежутка времени после облучения (до 8-24 ч). Термообработка натрий-силикатного стекла сразу после облучения в течение 5 минут при $T \geq 250^\circ\text{C}$ подавляет дальнейший рост "дискообразных" трещин. Облучение стекла МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ при повышенных температурах показало существенное изменение картины разрушения. Так, при температуре образца $T=110^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение плотности поверхностных "волосных" трещин, а "дискообразные" трещины начинают появляться только спу-

стя примерно 1 ч после облучения. Увеличение T до 250°C приводит к дальнейшему снижению плотности поверхностных трещин, а "дискообразные" трещины не наблюдаются вообще. Снижение плотности тока до $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ с одновременным увеличением n до 10 при этой же температуре приводит к снижению плотности поверхностных трещин, а также к отслоению существенно больших по размерам (\sim в 20 раз) фрагментов стекла. Подобного рода разрушения наблюдаются при воздействии искрового и дугового разрядов на натриевые стекла [1] и связываются с термическим ударом при поглощении излучения. В работе [1] предполагается, что в стекле образование поверхностных "волосных" трещин и расслоение происходит при охлаждении, когда растягивающие напряжения, возникающие в результате течения при нагреве, достигают больших значений. Расслоение происходит только в тех случаях, когда коэффициент термического расширения стекла достаточно высок, тогда как в стеклах с малым коэффициентом термического расширения расслоение не наблюдается. Однако в случае воздействия МИП на натрий-силикатное стекло наблюдаются интерференционные кольца, которые свидетельствуют о высокой симметрии отслоения, что не наблюдается при воздействии электрической дуги [1].

Заключение

При воздействии МИП на натрий-силикатное стекло на его поверхности образуются "волосные", а в объеме "дискообразные" трещины, приводящие к отслоению отдельных фрагментов. Возникновение последних наблюдается в течение достаточно длительного промежутка времени (8-24 ч) после облучения. Исследование морфологии "дискообразных" трещин позволяет предположить, что их развитие начинается из цилиндрических полостей, возникновение которых связано со сложным полем остаточных растягивающих напряжений, генерируемых в приповерхностном слое при воздействии МИП.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Омской области в рамках научного проекта № 15-48-04410 р_сибирь_а.

Список литературы

1. Разрушение. Т. 6. Разрушение металлов / Ред. Г. Либовиц. М.: Металлургия, 1976. 496 с.

SURFACE DAMAGE OF INORGANIC GLASS IRRADIATED HIGH POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

V.S. Kovivchak, T.V. Panova, D.D. Rurenko, T.N. Chernook
Omsk State University, pr. Mira 55a, Omsk, 644077, Russia
kvs@univer.omsk.su; PanovaTV@omsu.ru

Surface damage of sodium silicate glass caused by exposure to high-power ion beam of nanosecond duration with different current densities was studied. The characteristic types of damage («hairline» and disk-shaped cracks) have been found. When the beam current density exceeds 20 A/cm^2 «hairline» cracks appear. Disk-shaped cracks are formed at a current density of the beam current of 70 A/cm^2 . Possible mechanisms of their formation are discussed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА Zn – НАНОТРУБОК

А.Л. Козловский^{1,2)}, К.К. Кадыржанов²⁾, Т.Ю. Мейримова²⁾, А.А. Машенцева^{1,2)},
М.В. Здоровец^{1,2)}, Е.Ю. Канюков³⁾, Д.В. Якимчук³⁾, А.В. Петров³⁾

¹⁾Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, 050032, Казахстан,
artem88sddt@mail.ru, kadyrzhhanov1945@gmail.com, tanya91@mail.ru, mashentseva@mail.com,
mzdorovets@gmail.com

²⁾Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

³⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072,
ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by

В последние годы огромный интерес проявляется к использованию различных трековых мембран в качестве шаблонов матриц для формирования одномерных наноструктур из различных металлов и сплавов, в виде нанопроволок и нанотрубок. В данной работе рассмотрено влияние электронного облучения на проводящие свойства нанотрубок на основе цинка, полученных методом темплейтного синтеза. В качестве шаблонных матриц использовались трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор $4.0 \cdot 10^7$ и диаметрами 380 ± 10 нм, толщиной 12 мкм. Темплейтный синтез проводился при разности потенциалов 1.75 В. Облучение Zn – нанотрубок проводилось пучком электронов с энергией 5 МэВ с плотностью тока 8 мА. Дозы облучения составили 50 и 100 кГр. В ходе работы было выявлено, что с увеличением дозы облучения проводимость нанотрубок на основе цинка увеличилась на 9 и 12 процентов соответственно.

Введение

В последние годы растет интерес к упорядоченным массивам металлических наноструктур, обусловленный не только желанием понять фундаментальные свойства этих материалов, но и разнообразием их возможных применений от магнитной записи до биомагнетизма. Одномерные наноструктуры могут быть получены с помощью различных методик, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия, нанолитография или темплейтный синтез. Темплейтный синтез металлов в поры наноразмерных шаблонов особенно привлекателен тем, что является простым и дешевым способом изготовления больших массивов наноструктур с моносферными диаметрами и длиной. Данный метод обеспечивает возможность адаптировать размер, длину, форму и морфологию материала путем изменения параметров шаблона и условий синтеза - что, в свою очередь, дает возможность точно определить структурные свойства синтезируемых наноразмерных объектов. Наноструктуры на основе цинка представляют огромный интерес в области изготовления полупроводников, таких как ZnO, ZnS, ZnSe и ZnTe, имеющих обширные приложения в области электроники, фотоэлектроники.

Ионизационное облучение металлических наноструктур является эффективным инструментом для стимулирования контролируемой модификации свойств материалов, таких как структурные, оптические, электрические и магнитные.

При облучении высокоэнергетичными частицами, такими как электроны, тяжелые ионы или нейтроны, которые при прохождении сквозь материал передают свою энергию атомам мишени, происходит электронное возбуждение, смещение атомов с первоначальных мест. Контроль за радиационной модификацией материалов ведется путем регулирования энергии частиц, используемых для облучения [1-5].

Изменяя условия облучения, свойства материала мишени могут быть изменены в желаемом направлении. Облучение вызывает структурные

изменения в материале, которые непосредственно оказывают влияние на его свойства [6-9].

В данной работе рассмотрено влияние электронного облучения на проводящие свойства нанотрубок на основе цинка, полученных методом темплейтного синтеза.

Экспериментальная часть

Темплейтный синтез наноструктур из раствора электролита проводился в трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор $4.0 \cdot 10^7$, толщиной 12 мкм и диаметрами 380 ± 10 нм. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 (г. Астана, Казахстан) ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон. Синтез в треки шаблонной матрицы проводился при напряжении 1.75 В в потенциостатическом режиме. Раствор электролита: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (360 г/л), NH_4Cl (30 г/л), $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ (15 г/л), $C_6H_8O_6$ (120 г/л).

Контроль процесса синтеза наноструктур проводился при помощи мультиметра Agilent 34410A методом хроноамперометрии. Исследование структурных характеристик полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $2\theta = 20 - 120^\circ$ с шагом $0,02^\circ$.

Облучение полученных наноструктур проводилось на ускорителе ЭЛВ – 4 (г. Курчатов, Казахстан) электронами с энергией 5 МэВ, плотностью тока 8 мА. Дозы облучения составили 50 и 100 кГр.

Для измерения вольтамперных характеристик использовался источник тока HP 66312A и амперметр 34401A Agilent.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена хроноамперограмма процесса осаждения. Согласно полученной хроноамперограмме, была рассчитана объемная скорость осаждения, которая составила $8.28 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/\text{сек}$.

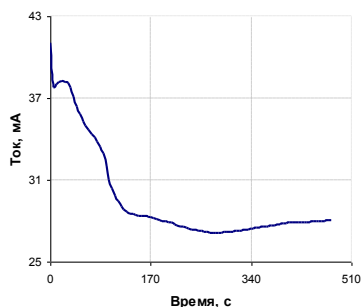


Рис. 1. Хроноамперограмма процесса осаждения.

Анализ РЭМ – снимков полученных наноструктур, представленных на рис. 2, показал, что наноструктуры представляли собой нанотрубки высотой 12 мкм, равной толщине шаблона, и диаметром, равным диаметру пор шаблонных матриц.

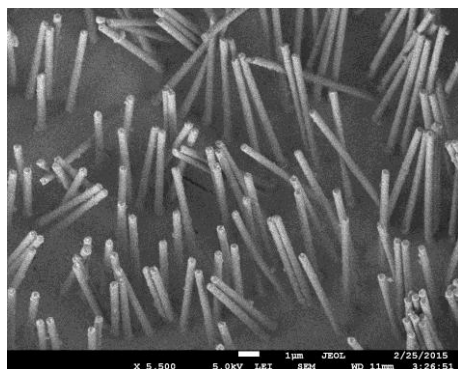


Рис. 2. РЭМ – снимок полученных Zn – наноструктур.

Применив метод энергодисперсионного анализа, был определен элементный состав исследуемых образцов. Анализ ЭДА спектра, представленного на рис. 3, выявил, что нанотрубки состоят на 99.5 % из цинка, в структуре не наблюдается оксидных соединений, 0.5% соответствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением.

Для выявления кристаллической структуры исходных Zn – нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. Дифрактограмма снималась в угловом диапазоне $2\theta = 10-100^\circ$ с шагом 0.03° и с накоплением в течение 9 с на точку. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученный образец обладает кристаллической структурой с

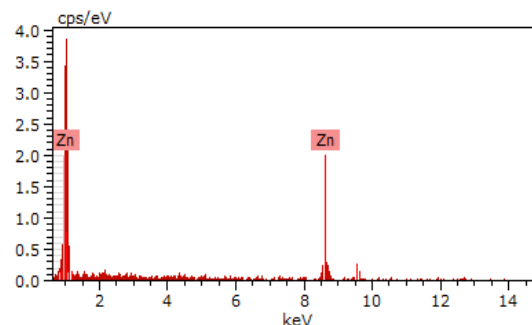


Рис. 3. ЭДА спектр синтезированных Zn – нанотрубок.

гексагональной примитивной ячейкой с параметрами кристаллической решетки $a = 2.6655 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ и $c = 4.9231 \pm 0.0045 \text{ \AA}$. Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера составил 29.34 нм.

Вольтамперные характеристики снимались с массива нанотрубок площадью 1.5 см^2 . На рис. 4 представлены графики вольтамперных характеристик исследуемых нанотрубок. Из графиков видно, что с увеличением дозы облучения угол наклона ВАХ возрастает, что приводит к изменению проводящих свойств. Также наблюдается выравнивание кривой ВАХ с увеличением дозы облучения.

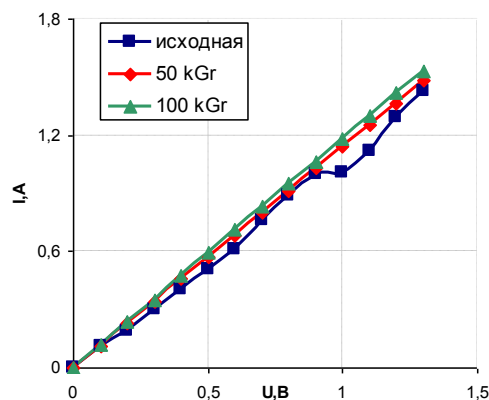


Рис. 4. Графики вольтамперной характеристики Zn-нанотрубок.

Проводимость Zn – нанотрубок рассчитывалась по формуле 1:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \frac{l}{A} \quad (1)$$

где l – длина нанотрубок, A – площадь, dI/dU – тангенс угла наклона $I-U$.

Результаты изменения проводимости исследуемых образцов до и после облучения представлены на рис. 5.

Как видно из графика, с увеличением дозы облучения проводимость Zn-нанотрубок увеличивалась на 9% при дозе облучения 50 кГр и 12% при дозе облучения 100 кГр. Таким образом, можно сделать следующий вывод: облучение электронами Zn – нанотрубок приводит к изменению внутренней структуры, происходит электронный отжиг дефектов, что приводит к увеличению

проводимости и снижению электрического сопротивления полученных наноструктур.

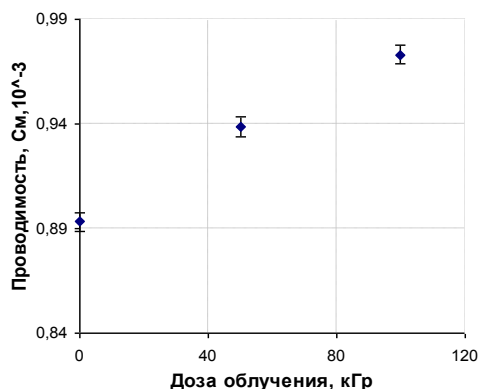


Рис. 5. Зависимость изменения проводимости от дозы облучения.

Заключение

В данной работе рассмотрено влияние электронного облучения на проводящие свойства Zn-нанотрубок, полученных методом темплейтного синтеза. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор $4.0 \cdot 10^7$ и толщиной 12 мкм. Для изучения структурных характеристик полученных нанотрубок были использованы методы ЭДС, РЭМ, РСА. Проведен расчет объемной скорости осаждения. При этом, зная константу для каждой разности потенциалов, можно контролировать высоту роста наноструктур в шаблонной матрице. Анализ РЭМ – снимков показал следующее: высота нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, диаметр нанотрубок составил 380 ± 10 нм. Используя метод ЭДА, было определено, что нанотрубки состоят на 99.5 % из цинка. В структуре не наблюдалось оксидных соединений, 0.5% соответ-

ствовало примеси золота, которое использовалось в качестве проводящего слоя, напыленного на шаблонную матрицу перед электрохимическим осаждением. Рентгенодифрактометрическое исследование показало, что полученный образец обладал кристаллической структурой с гексагональной примитивной ячейкой с параметрами кристаллической решеткой $a = 2.6655 \pm 0.0006$ Å и $c = 4.9231 \pm 0.0045$ Å. Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составил 29.34 нм. Исследование вольт – амперных характеристик полученных Zn – нанотрубок показало, что с увеличением дозы облучения проводимость увеличивалась на 9% при дозе облучения 50 кГр и 12% при дозе облучения 100 кГр.

Данная работа была выполнена в рамках программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан №561 от 07.04. 2015г.

Список литературы

1. Deiss E., Holzer F., Hass O. // *Electrochim. Acta.* 2002. V. 47. P. 3995–4010.
2. Wang J.G., Tian M.L., Kumar N., Mallouk T.E. // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 1247–1253.
3. Wang, J.G.; Tian, M.L. // *Microsc. Microanal.* 2004. V. 10. P. 358–359.
4. Zhu Y.-C., Bando Y. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 372. P. 640–644.
5. Chen Z., Shan Z., Li S., Liang C.B., Mao S.X. // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 265. P. 482–486.
6. Kim H.W., Kebede M.A., Kim H.S., Srinivasa B., Kim D.Y., Park J.Y., Kim S.S. // *Cur. Appl. Phys.* 2010. V. 10. P. 52–56.
7. Liu J., Zhang Z., Su X., Zhao Y. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 1068–1071.
8. Yavuz H., Kaygili O. // *Radiat. Eff. Def. Solids.* 2011. V. 166. № 2. P. 100–103.
9. Krashennnikov A.V., Banhart F. // *Nat. Mater.* 2007. № 6. P. 723–733.

STUDY EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF Zn – NANOTUBES

A.L. Kozlovskiy^{1,2)}, A.A. Mashentseva^{1,2)}, T.Yu. Meyrimova²⁾, M.V. Zdorovets^{1,2)}, V.Yu. Kanyukov³⁾, D.V. Yakimchuk³⁾, A.V. Petrov³⁾, K.K. Kadyrzhanov²⁾.

¹⁾*Institute of Nuclear Physics of Kazakhstan Atomic Energy Committee, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan, artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, tanya91@mai.ru, mashentseva@mail.com, mzdorovets@gmail.com*

²⁾*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan*

³⁾*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Brovki str. 19, ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by*

Currently, scientists around the world are involved in developing methods for application of track-etched membranes as templates for the formation of one-dimensional metal nanostructures in the form of nanowires or nanotubes. In this work, the effect of electron irradiation on the conductive properties of nanotubes based on zinc prepared by template synthesis was studied. Track-etched membranes based on poly(ethyleneterephatale) with pore density of $4.0E+07$, pore diameters of 380 ± 10 nm and thickness of 12 microns were used as the templates. Template synthesis was carried out at a potentials difference of 1.75 V. The irradiation of Zn - nanotubes was performed by electron beam with energy of 5 MeV and electric current density of 8 mA. Absorbed doses were 50 and 100 kGy. It was found that increasing irradiation doses lead to increasing the conductivity of Zn-nanotubes by 9 and 12% respectively.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ И ГАЗАМИ ВОЗДУХА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

В.Ф. Мазанко¹⁾, Д.С. Герцрикен¹⁾, В.М. Миронов²⁾, Д.В. Миронов²⁾, П.В. Перетятку³⁾

¹⁾Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. Вернадского, №36, Киев, 01680, Украина, dina_izotop@mail.ru

²⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия,

ул. Учебная, 2, п. Усть-Кинельский Самарской обл., 446442, Россия, dvonorig@mail.ru

³⁾Педагогический университет им. А.Пуско,

ул. Пушкина, 38, Бельцы, 3100, Молдова, pavel.pereteatcu@gmail.com

С помощью ряда современных методов физико-химического анализа изучено проникновение газов воздуха и атомов железа из анода и среды, содержащей порошок железа, в алюминий. Определены распределение атомов и фазовый состав после электроискрового легирования. Показано, что использование сред с порошковым железом в процессе ЭИЛ позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства.

Введение

В равновесных условиях растворимость газов воздуха в алюминии в твердой фазе пренебрежимо мала: $3 \cdot 10^{-8}$ % O, $1 \cdot 10^{-11}$ % N, $\sim 10^{-19}$ % Ar [1], и твердые растворы данных элементов в алюминии практически не существуют. Образование нитрида алюминия особенно при низких температурах также затруднено. Взаимодействие с кислородом без нагрева также практически неосуществимо иначе, чем с помощью медленного диффузионного переноса атомов кислорода через тонкий до 20 мкм плотный слой оксида Al_2O_3 .

Основная часть

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку Элитрон-22, состоящую из генератора импульсных токов и блока нагружений [2]. Применяли аноды из Al и Fe.

Как показали проведенные эксперименты, в условиях искровых разрядов с энергией 6.4 Дж и величиной межэлектродного промежутка 0.5 мм, а анод и катод (образец) изготовлены из алюминия АВ 000, при взаимодействии алюминия с воздухом возникает оксид Al_2O_3 , нитрид AlN и твердые растворы газов воздуха в алюминии с ГЦК решеткой и параметром a , увеличившемся на 0.0039 нм. Также сохраняется симметрия фаз внедрения. У кристаллической решетки нитрида алюминия, образовавшегося при ЭИЛ, структура вюрцита (ZnO , или H_3 по классификации [3]), отличающейся от ГПУ-решетки типа $H1$ только наличием дополнительных линий на больших углах. Параметры решетки составляют $a = 0.31112$ нм и $c = 0.49755$ нм, что несколько выше данных, полученных при исследовании взаимодействия алюминия с азотом в равновесных условиях. Возможно, это связано с избытком азота, но также не исключено, что в нитриде растворились другие элементы внедрения. В оксиде алюминия $\alpha-Al_2O_3$ тоже нарушается стехиометрическое соотношение компонентов при сохранении симметрии ромбоэдрической кристаллической структуры, и параметр a на 0.00008 нм больше, угол α имеет практически то же значение $55^\circ 16'$ ($55^\circ 17'$ в

равновесных условиях [3]). Также есть незначительное количество пор, содержащих аргон, размером ~ 1 мкм. Что же касается карбида алюминия Al_4C_3 , то его рефлексы не обнаружены, очевидно, в связи с его малым содержанием в атмосфере. Следует отметить, что, как показано в [4], при взаимодействии молибдена с газами воздуха также не возникают карбиды.

Подобно тому, что наблюдалось на парах Mo-Fe, Cu-Fe [4], увеличение энергии разряда при взаимодействии на воздухе алюминия с другим металлом, в данном случае с железом, приводит к росту протяженности формирующегося покрытия и диффузионной зоны между покрытием и подложкой. При значениях W 0.3, 0.9, 3.1, 6.4 Дж протяженность зоны миграции железа в алюминий составляет соответственно 40, 55, 80, 120 мкм (рис. 1). Содержание железа в алюминии возрастает в 1,5 раза и доходит до 60% ат.

Отметим, что форма концентрационных профилей распределения и глубины проникновения изотопов ^{55}Fe и ^{26}Al совпадает таковыми для стабильных изотопов, полученными микрорентгеноспектральным методом.

Изменяется и фазовый состав диффузионной зоны. С ростом энергии разряда появляются новые фазовые составляющие. Если при 0.3 и 0.9 Дж возникает только твердый раствор железа в алюминии, то при 3.1 Дж начинается упорядочение, и возникают следы фазы с кубической структурой типа $K23$ по классификации [3], предположительно, Fe_3Al , поскольку на рентгенограммах присутствуют слабые линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220) и (400), т.е. рефлексы с наибольшей интенсивностью при съемках в Co -излучении. Расположены они, однако, на больших углах, что означает избыток железа в данном соединении. При 6.4 Дж также происходит упорядочение, и образуются интерметаллические соединения Fe_3Al и $FeAl$ (типа CsCl, или $K3$ [3]), которые отличаются от стехиометрического состава соответствующих равновесных фаз, примерно $Fe_{3+x}Al_{1-x}$ и $Fe_{1+x}Al_{1-x}$.

Что же касается фаз внедрения: оксидов и нитридов железа и алюминия с той же симметрией, что и в равновесных условиях, но с



Рис. 1. Концентрационные кривые распределения железа (а, в) и алюминия (б, г) в покрытии после ЭИЛ с энергией разряда 0.3 Дж (а, в) и 6,4 (б, г).

нарушенной стехиометрией, то они образуются при всех значениях энергии разряда. Отметим, что помимо образования оксида алюминия за счет кислорода, поступающего в алюминий из воздуха при формировании железного покрытия, происходит также распад исходной окисной пленки на алюминий под действием искровых разрядов. Высвободившиеся атомы кислорода мигрируют в железо, и, таким образом, в железе возникают встречные потоки кислорода, при этом минимальное содержание находится на расстоянии от поверхности $\sim 25, 35, 60$ и 95 мкм в зависимости от энергии.

Рассмотрим, какие изменения вносит наличие в воздушной среде порошка железа с размером частинок $60 - 100$ мкм в особенности фазообразования, формирования профиля распределения атомов легирующей примеси, глубины проникновения и подвижности атомов.

Для введения частичек железа в межэлектродное пространство применялось специальное устройство, представляющее собой контейнер с порошком и подведенную к железному аноду трубку с внутренним диаметром 1 мм, через которую под давлением $1.5 \cdot 10^5$ Па непрерывно подавалась струя порошка в промежуток между анодом и катодом. Энергия единичного искрового разряда составляла $0.3, 0.9, 3.14$ и 6.4 Дж.

Исследования, проведенные методом мессбауэровской конверсионной спектроскопии поверхности образца (рис. 2), показали, что спектр представляет собой суперпозицию компонент, соответствующих парамагнитному окислу железа слабой интенсивности и интенсивной уширенной линии твердого раствора железа в алюминии в неизвестных соотношениях между металлами.

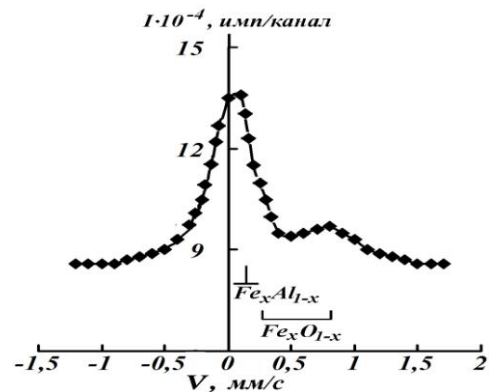


Рис. 2. Мессбауэровский электронный спектр образца алюминия после ЭИЛ порошком железа, $W = 0.3$ Дж, $t = 2$ мин/см², $h_{\text{мэп}} = 2$ мм.

Поскольку, как уже отмечалось ранее, единственный парамагнитный окисел в данной системе – это FeO, следовательно, образуется именно он, но с избытком или недостатком кислорода. Фазовый переход из FeO в Fe₃O₄ не происходит из-за сверхбыстрого охлаждения, по сути закалки. Действительно рентгеноструктурный анализ подтвердил, что при обработке по этому режиму образуется данный оксид железа с ГЦК-решеткой типа NaCl (вюстит, или K5 по классификации [3]) и параметром a , равным 0.43111 нм, что означает

сохранение стехиометрического соотношения 1:1. Что же касается твердого раствора внедрения кислорода в α -Fe, то, как известно, содержание кислорода в равновесных условиях не превышает 10^{-5} % ат. Импульсное воздействие всегда увеличивает растворимость практически нерастворимых веществ [5], и можно полагать, что рост параметра ОЦК решетки α -Fe вызван растворением в ней атомов кислорода. Однако одновременно с кислородом растворяются и другие компоненты воздуха [6], и поэтому невозможно оценить вклад кислорода в изменение параметра решетки твердого раствора внедрения.

Отметим, что помещение железных порошков в сжиженный воздух при сохранении вышеуказанного режима обработки приводит к увеличению содержания кислорода в оксиде, а также к фазовому переходу из кубической в ромбоэдрическую решетку, происходящему при ~ 200 К [1]. Параметры решетки составляют $a = 0.30210$ нм, $\alpha = 59^\circ 59,5'$.

В связи с высокой растворимостью алюминия в железе, доходящей даже в равновесных условиях почти до 16 – 19 %, в данных условиях нагружения происходит интенсивный перенос атомов алюминия на поверхность формирующегося железного покрытия даже при энергии 0.3 Дж, вследствие чего на поверхности появляется твердый раствор алюминия в железе, о чем свидетельствует центральный пик на Мессбауэровском спектре. Однако при этой энергии не наблюдается образования интерметаллидных фаз, очевидно из-за недостаточной концентрации в твердом растворе. Судя по рентгеноструктурным исследованиям, интерметаллиды отсутствуют не только на поверхности, но и на середине диффузионной зоны и даже в зоне контакта железа и алюминия.

Изучение влияния энергии разряда на фазовый состав и протяженность формирующегося покрытия и диффузионной зоны показало, что наличие железного порошка в воздушной среде приводит к большему эффекту, чем обработка по тем же режимам при использовании только железного анода (табл. 1).

Таблица 1. Подвижность атомов* и фазовый состав покрытия и диффузионной зоны.

| W, Дж | 0,3 | 0,9 | 3,1 | 6,4 |
|--|---|---|--|--|
| $X^{Fe \rightarrow Al}$, мкм | 50 | 75 | 120 | 150 |
| $X^{Al \rightarrow Fe}$, мкм | 60 | 85 | 140 | 170 |
| $D^{Fe \rightarrow Al}$, см ² /с | $6.7 \cdot 10^{-8}$ | $2.3 \cdot 10^{-7}$ | $6.1 \cdot 10^{-7}$ | $9.4 \cdot 10^{-7}$ |
| $D^{Al \rightarrow Fe}$, см ² /с | $1.5 \cdot 10^{-7}$ | $2.7 \cdot 10^{-7}$ | $8.2 \cdot 10^{-7}$ | $1.2 \cdot 10^{-6}$ |
| Фазы | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, следы FeAl | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, FeAl |

*При расчете коэффициентов диффузии не учитывалось содержание каждого металла в оксидах, нитридах и интерметаллических соединениях.

Заключение

Таким образом, как следует из представленных выше результатов, применение порошков в процессе создания покрытий на металлах и сплавах позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые характеристики.

Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т./ Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 991 с. (т. 1.); 1997. 1023 с. (т. 2.); 2001. – 872 с. (т. 3, кн.1.).
2. *Верхотуров А.Д.* Технология ЭИП металлических поверхностей. Киев: Техника, 1982. 181 с.
3. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Физматгиз, 1964. 864 с.
4. *Герцикен Д.С., Мазанко В.Ф., Чао Шенжу, Чжан Цзюнь, Миронов Д.В., Миронов В.М.* //Сборник материалов Международного симпозиума "Актуальные проблемы прочности". Витебск. Беларусь. 27 сентября -1 октября 2010 г. Ч. 2. 164-167.
5. *Мазанко В.Ф., Покоев А.В., Миронов В.М., Герцикен Д.С., Миронов Д.В., Степанов Д.И., Луценко Г.В.* Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций, т. 1. М.: Машиностроение, 2006. 330 с.
6. *Мазанко В.Ф., Герцикен Д.С., Бобырь С.А., Миронов В.М., Миронов Д.В.* Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах. Киев: Наукова Думка, 2014. 192 с.

REACTING ALUMINUM WITH IRON AND AIR GASES ELECTRO-SPARK ALLOYING

V.F. Mazanko¹⁾, D.S. Gertsriken¹⁾, D.V. Mironov²⁾, V.M. Mironov²⁾, P.V. Pereteatcu³⁾

¹⁾The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky avenue, 36, Kiev-142, 01680, Ukraine, dina_izotop@mail.ru¹⁾

²⁾Samarsky State Agricultural Academy,

Uchebnaya avenue, 2, Ust-Kinelsky village by the Samara province, 446442, Russia, dvonorim@mail.ru

³⁾Pedagogical university A. Russo,

Pushkin avenue, 38, Belts, 3100, Moldova, pavel.pereteatcu@gmail.com)

The penetration of air gases and of the iron atoms from the anode and the media containing iron powder, in aluminum, was studied by a number of modern methods of physical and chemical analysis (X-ray diffraction, X-ray microanalysis, Mössbauer conversion spectroscopy and other methods). The distribution of the atoms and the phase composition after the electric spark was determined at different discharge energy. It is shown that the use of media with iron powder in the process of ESA allows you to give the near-surface layers of the new properties and affect the thickness of formed layers.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФИТА С ПОРОШКОВЫМ УГЛЕРОДОМ И ЖИДКИМ АЗОТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО И ИСКРОВОГО РАЗРЯДОВ

В.Ф. Мазанко¹⁾, Д.С. Герцрикен¹⁾, С.А. Бобырь¹⁾, В.М. Миронов²⁾, Д.В. Миронов²⁾

¹⁾Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,

бул. Вернадского, 36, Киев, 01680, Украина, dina_izotop@mail.ru

²⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия,

ул. Учебная, 2, п. Усть-Кинельский Самарской обл., 446442, Россия, dvonorim@mail.ru

С помощью рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа, активационной автордиографии изучено взаимодействие азота с углеродом (порошкообразном и массивном состоянии) при тлеющем и искровом разрядах, а также при взрывном нагружении насыщенных азотом порошков углерода. Показано, что использование среды жидкого азота с порошковым углеродом и пиролитического углерода в качестве анода в процессе ЭИЛ позволяет вводить наибольшее количество азота в массивный материал.

Введение

Известно, что твердость полиморфных веществ с кубической симметрией существенно выше, чем в их гексагональной модификации (алмаз-графит, карбид и нитрид бора с обеими структурами). Теоретические расчеты показали возможность существования кристаллических структур соединения углерода с азотом: β - C_3N_4 , α - C_3N_4 , кубический C_3N_4 , дефектные сфалеритоподобный C_3N_4 и графитоподобный C_3N_4 [1], что инициировало попытки синтезировать сверхтвердый нитрид углерода. Однако, несмотря на многочисленные публикации [2, 3], до сих пор нет доказательств реально проведенного синтеза этих фаз. Использовались разнообразные методы: химические реакции, пиролиз, СВЧ. При применении подобных химических методов возникали различные аморфные, полимерные, слоистые, но не искомые фазы. Другие способы были основаны на применении неравновесных воздействий, что позволило изменить состав соединения на атомарном уровне, т.е. использовались ионная имплантация, диодное распыление и др. В таком случае возникали пленки с частично упорядоченной структурой, содержащие в незначительном количестве микровключения кубической фазы β - C_3N_4 . Еще одним методом получения был поиск на диаграмме состояния C-N области давлений и температур, при которых может возникать метастабильная кубическая модификация нитрида углерода. Для этого применяли ударно-волновое нагружение, детонационный синтез и др. В большинстве случаев кубическая фаза не возникала, но в работе [4] было показано, что в процессе взаимодействия фуллерена, аморфного углерода, графита с жидким азотом при давлении 30 – 40 ГПа с лазерным нагревом до 2500 К синтезирована структура, вероятно, кубической сингонии, однако ее параметры определены не были.

Основная часть

Исходя из анализа литературных данных, представлялось перспективным использовать последовательное действие бомбардировки ионами азота в газовых разрядах и ударных волн. Применялись тлеющий или искровой разряды, а последующая обработка взрывом сходящимися

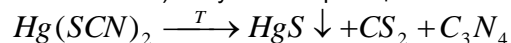
волнами производилась в цилиндрической ампуле сохранения.

Эксперименты проводились на образцах из массивного и компактированного порошкового графита с размером порошинок ~ 100 мкм. Тлеющий разряд низкого давления, производимый по диодной схеме, горел в среде газообразного азота. Применялась также после тлеющего разряда дополнительная бомбардировка ионами аргона. Для искрового разряда использовали 3 среды: газообразный азот, жидкий азот и жидкий азот, содержащий нанопорошки углерода.

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку Элитрон-22, состоящую из генератора импульсных токов и блока нагружений [5] с анодами из пиролитического графита.

При высокоскоростном деформировании во внутреннюю ампулу помещали охлажденный в жидком азоте предварительно насыщенный порошок или порошок в исходном состоянии и заливали жидким азотом. Между внешней и внутренней ампулой также был залит азот, но это делалось только для поддержания низкой температуры в момент взрыва. Длительность воздействия составляла 10^{-7} с.

Рассмотрим попытку получения сверхтвердого кубического нитрида углерода путем многократного насыщения пиролитического графита и порошкообразного активированного угля азотом из плазмы тлеющего разряда. Обычно в равновесных условиях нитрид углерода (гексагональный) получают по реакции:



Оказалось, что при обработке в тлеющем разряде (~ 500 К, 1 кэВ, 30 ч) соединение C_3N_4 не возникает даже с гексагональной симметрией, но появляются твердые растворы азота в углероде: при использовании порошка графита с сильно развитой поверхностью – более 1,5 % и до 0,1% на поверхности пиролитического графита, причем длительность обработки заметно влияет при малых временах, но потом значения концентрации и глубины проникновения выходят на насыщение (X_{max} - до 30 мкм). Последующая бомбардировка ионами аргона содержащего азот

массивного углерода способствовала частичному выходу азота из приповерхностного слоя толщиной до 10 мкм и небольшому дальнейшему проникновению атомов азота, находящихся перед обработкой на больших глубинах, т. е. они перемещаются не более, чем на 7–10 мкм, а концентрация на поверхности падает до сотых долей процента. В то же время отжиг образцов при 2073 К в течение 1 ч практически не влияет на профиль распределения азота в углероде. Обработка взрывом увеличивает глубину X до 38–40 мкм, однако концентрация на поверхности уменьшается до 1,35 %. При этом оказалось, что помещенный в ампулу жидкий азот не растворяется ни в насыщенном порошке, ни в углероде в исходном состоянии.

Поскольку сделанные с помощью газовых разрядов попытки получения кубического нитрида углерода C_3N_4 не увенчались успехом, для следующей серии экспериментов в искровом разряде были взяты жидкая среда азота, анод и катод из пиролитического графита, помещенный в жидкость и находящийся в силу его большого количества во взвешенном состоянии порошок графита с размером порошинок менее 0,1 мкм. Для сравнения ЭИЛ части графитовых образцов осуществлялось только в газообразном и жидком азоте. В этом случае на поверхности образца возникал слой графита толщиной 10–30 мкм в зависимости от энергии разряда, в котором было растворено (при 6.4 Дж и $I_{\text{эл}} = 2$ мм) до 0.2 и 0.5 ат. % азота соответственно для газовой и жидкой сред. Сравнение с тлеющим разрядом показывает, что при действии искровых разрядов растворение азота в углероде даже в газовой среде идет более интенсивно. Поэтому, используя более плотную среду жидкого азота, можно было ожидать образования нитрида углерода или дициана C_2N_2 (динитрила щавелевой кислоты). Действительно, для возникновения газа C_2N_2 обязательно использовать нагрев до 2073 К в среде азота или течение струи азота над раскаленным коксом, достаточно пропускания электрического разряда между угольными электродами. А поскольку температура кристаллизации дициана составляет 245 К, то он должен перейти в твердую фазу. Эта фаза должна быть мелко дисперсной, так как ее образование должно происходить при взаимодействии с нанопорошками или отдельными атомами углерода, летящими из

анода. Причем рост новой фазы должен быть затруднен при температуре жидкого азота. Однако, несмотря на возможность образования и попадания химического соединения в формирующееся покрытие, был получен только твердый раствор замещения азота в углероде. Возможно, образование дициана (и нитрида углерода) имело место в данных условиях обработки, но их количество оказалось недостаточным для идентификации. То есть из двух процессов: растворения и образования химических соединений – превалирует первый. Тем не менее, был получен и положительный результат, им является высокое содержание – свыше 3% азота на поверхности и в слое ~10 мкм и большая протяженность ионной зоны (рис. 1).

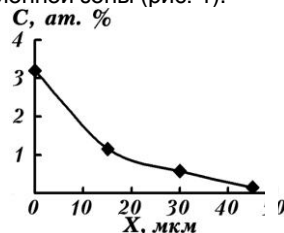


Рис. 1. Концентрационный профиль распределения азота в формирующемся при ЭИЛ графитовом покрытии на пиролитическом графите.

Заключение

Таким образом, применение порошково-жидкой смеси азот-углерод позволяет создавать в приповерхностных слоях графита твердые растворы азота с наибольшей концентрацией.

Список литературы

1. *Cohen M.L.* // *Phys. Rev.* В. 1985. V. 32. № 12. P. 7988–7991.
2. *Matsumoto S., Xie E.-Q., Izumi F.* // *Diamond and Related Materials.* 1999. V. 8. № 7. P. 1175–1182.
3. *Жук А.З., Милевский В.В. и др.* // Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН. 2000. Выпуск 3. М.: ОИВТ РАН (<http://www.vniitf.ru/rig/konfer/6zst/dokl/sec5/27.pdf>).
4. *Nguyen J.H., Jeanloz R.* // *Materials Sci. and Eng. A.* 1996. V. A209. № 12. P. 23–25.
5. *Мазанко В.Ф., Герцик Д.С. и др.* Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах. Киев: Наукова Думка, 2014. 192 с.

INTERACTION OF GRAPHITE AND CARBON POWDER WITH LIQUID NITROGEN UNDER THE ACTION OF GLOW AND SPARK DISCHARGES

V.F. Mazanko¹⁾, D.S. Gertsriken¹⁾, S.A. Bobyr¹⁾, D.V. Mironov²⁾, V.M. Mironov²⁾

¹⁾*The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky avenue, 36, Kiev-142, 01680, Ukraine, dina_izotop@mail.ru*

²⁾*Samarsky State Agricultural Academy,*

Uchebnaya avenue, 2, Ust-Kinelsky village by the Samara province, 446442, Russia, dvonorim@mail.ru.

Interaction of nitrogen and carbon (powder and bulk material) with glow and spark discharge, as well as the explosive loading of nitrogen saturation of carbon powders was studied using a series of X-ray diffraction and electron microprobe analysis, activation autoradiography. It is shown that the use of a mixture of liquid nitrogen and carbon powder pyrolytic carbon as the anode during ESD allows the greatest amount of nitrogen introduced into the bulk material.

ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛУЧАЕМЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: МОРФОЛОГИЯ И ТОПОГРАФИЯ

А.Б. Марков^{1,3)}, Л.Л. Мейснер²⁾, С.Н. Мейснер²⁾, Е.В. Яковлев³⁾, Е.Ю. Гудимова²⁾, В.И. Петров³⁾

¹⁾Томский научный центр СО РАН,

пр. Академический 10/4, Томск, 634055, Россия, a.markov@hq.tsc.ru

²⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

пр. Академический 2/4, Томск, 634055, Россия, llm@ispms.tsc.ru

³⁾Институт сильноточной электроники СО РАН,

пр. Академический 2/3, Томск, 634055, Россия, yakovlev@lve.hcei.tsc.ru, petrov@lve.hcei.tsc.ru

Проведено исследование кратерообразования на поверхностях металлических материалов – нержавеющей стали 316L и никелида титана при облучении низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком микросекундной длительности. Установлено, что кратеры образуются в областях измененного химического состава, т.е. в областях расположения включений. Для стали такими включениями являются включения сульфида марганца MnS, для никелида титана – окси-карбиды титана. Исследования при повышенных начальных температурах показали, что количество кратеров уменьшается с увеличением температуры. Последнее свидетельствует о гомогенизации поверхности, связанной с образованием включений в матрице при ее облучении.

Введение

Поверхность материала является важнейшим понятием в физике конденсированной среды и сейчас на нее обращается большое внимание как в научных, так и в прикладных исследованиях. При взаимодействии поверхности с окружающей средой в приповерхностных слоях протекают интересные физические явления, а от ее состояния зависят многочисленные свойства изделия, такие как коррозионная стойкость, износостойкость, электрическая прочность и другие. Импульсные электронные пучки являются эффективным инструментом модификации поверхности, а взаимодействие импульсных электронных пучков с поверхностью, как правило, приводит к сглаживанию и гомогенизации последней. Кроме того, в результате облучения в приповерхностном слое могут происходить фазовые превращения и его наноструктурирование. Все это во многих случаях улучшает эксплуатационные характеристики изделий. Однако формирующиеся при облучении импульсным электронным пучком кратеры на поверхности могут свести на нет весь полученный положительный эффект. В настоящей работе проведены предварительные исследования, позволяющие улучшить наше понимание природы кратерообразования.

Основная часть

В исследованиях использовали образцы из аустенитной нержавеющей стали 316L диаметром 12.6 и толщиной 3 мм. Химический состав стали был следующий (ат.%): 0.03% C, 16%-18% Cr, 10%-14% Ni, 2% Mn, 2-3% Mo, 0.75% Si, 0.05% P, 0.03% S, основа Fe. Еще одним материалом для исследований был никелид титана. Образцы из TiNi сплава (поставщик - МАТЭК, Россия) размерами 10x10x1 мм были вырезаны из листового проката толщиной 1.3 мм методом электроэрозионной резки. Химический состав сплава (ат.%): 50.0% Ti, 49.5% Ni, 0.5% C, 0.03% O, 0.002% N. В исходном состоянии в образцах каждого типа содержались включения, обусловленные технологией их производства. Для стали - это

включения сульфида марганца MnS с характерным размером ~1 мкм, для никелида титана такими включениями являлись окси-карбиды титана нестехиометрических составов $Ti_x(O,C)_y$, размер которых колебался в интервале 1-5 мкм.

Обработка проводилась на электронно-пучковой машине «РИТМ-СП», генерирующей низкоэнергетический сильноточный электронный пучок (НСЭП) со следующими параметрами: длительность импульса - 3-5 микросекунд; энергия электронов - 15-25 кэВ; ток пучка – до 25 кА [1-2]. Образцы никелида титана облучались при комнатной температуре, а образцы из нержавеющей стали 316L – не только при комнатной, а и при повышенных температурах 670 и 870 К.

Облученные образцы исследовались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) во вторичных и обратно отраженных электронах. Кроме того, проводилось исследование химического состава в локальных областях поверхности облученных материалов.

На рис. 1 и 2 приведены СЭМ изображения поверхности нержавеющей стали, облученной НСЭП при комнатной температуре во вторичных и обратно отраженных электронах, соответственно. Видно большое количество сформированных на поверхности кратеров. Кратер является геометрической неоднородностью поверхности. Следовательно, определенная неоднородность должна быть заложена и в исходном материале.

Из рис. 2 видно, что вокруг каждого кратера присутствует большое темное пятно, что свидетельствует об измененном химическом составе в этих областях относительно основы. Таким образом, из сопоставления рисунков 1 и 2 понятно, что кратеры возникают не в любых областях, а в областях с измененным химическим составом, т.е. в тех областях, где присутствуют включения.

Дополнительные исследования показали, что на поверхности стали местами возникновения кратеров являются места расположения включений сульфида марганца. В принципе, аналогичные результаты были получены в работе наших китайских коллег [3]. Однако, в их работах утвер-

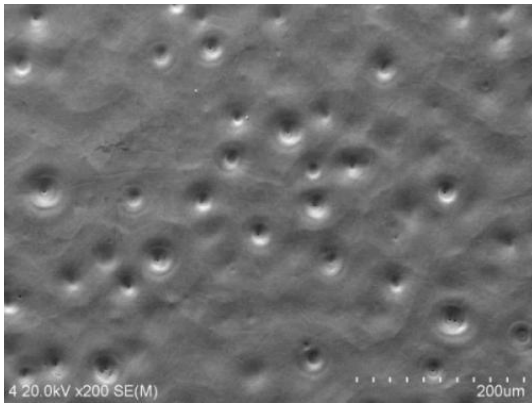


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности нержавеющей стали 316L во вторичных электронах, облученной при комнатной температуре.

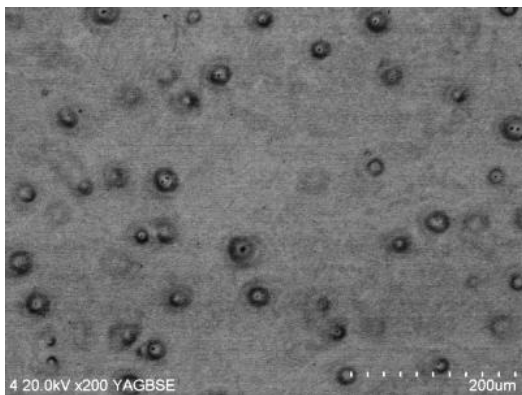


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности нержавеющей стали 316L в обратно отраженных электронах, облученной при комнатной температуре.

ждалось, что механизм гомогенизации поверхности происходит в результате взрыва перегретых включений. По нашим данным, механизм кратерообразования – это обычная термокапиллярная конвекция, связанная с изменением поверхностного натяжения в локальных областях в результате перегрева включений, а к гомогенизации поверхности приводит их растворение (а не взрыв) в окружающей матрице. Об это свидетельствуют данные, полученные при облучении стальных образцов при повышенных температурах. Действительно, при повышении начальной температуры происходит увеличение толщины расплава и времени его жизни, в то время, как перегрев включений относительно матрицы практически не меняется. Тем не менее, количество кратеров при начальной температуре 670 К становится меньше, а при 870 К они практически отсутствуют.

Исследования по кратерообразованию были проведены и на образцах из никелида титана. На рис. 3 и 4 приведены СЭМ изображения исходной и облученной поверхностей. По данным локального микроанализа химический состав темных частиц на дне микрократеров практически совпадает с химическим составом исходных частиц. Это однозначно свидетельствует о том, что кратеры в исследуемом материале формируются на

включениях окси-карбида титана нестехиометрического состава $Ti_x(O,C)_y$. Действительно, на исходной поверхности химический состав включений – это, главным образом, титан с присутствием небольшого количества углерода и кислорода. Никель в этой области отсутствует. После облучения мы наблюдаем подобный состав в центре сформированного кратера. Связано это с тем, что облучение в этом случае было однократным при небольшой плотности энергии и включение не успело целиком раствориться в окружающей матрице. Полученный результат весьма важен, поскольку он дополняет известные из литературы данные о том, что кратерообразование в никелиде титана происходит на включениях Ti_2Ni [4].

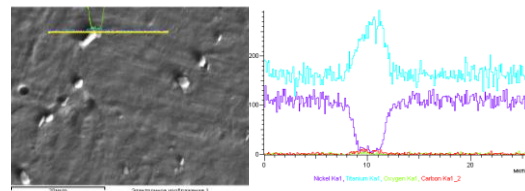


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности исходного никелида титана в обратно отраженных электронах. Справа – данные линейного микроанализа химического состава.

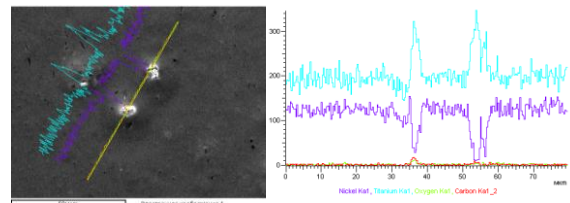


Рис. 4. СЭМ изображение поверхности облученного никелида титана в обратно отраженных электронах. Справа – данные линейного микроанализа химического состава.

Заключение

В работе проведено исследование кратерообразования на поверхностях металлических материалов – нержавеющей стали 316L и никелида титана при облучении НСЭП. Установлено, что кратеры образуются в областях измененного химического состава, т.е. в областях расположения включений. Для стали такими включениями являются включения сульфида марганца MnS с характерным размером ~ 1 мкм, для никелида титана такими включениями являются окси-карбиды титана нестехиометрических составов $Ti_x(O, C)_y$, размер которых изменяется в интервале 1-5 мкм. Последний результат весьма важен, поскольку он дополняет известные из литературы данные о том, что кратерообразование в никелиде титана происходит на включениях Ti_2Ni . Исследования при повышенных начальных температурах показали, что количество кратеров в стали уменьшается с увеличением температуры. Это свидетельствует о том, что гомогенизация по-

верхности связана с растворением включений в матрице при ее облучении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-13-00023).

2. Markov . A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., et al. // ПТЭ. 2011. V. 54. № 6. P. 122–126.

3. Zhang K., Zou J., Grosdidier T., et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 1393–1400.

4. Zou J., Zhang K., Dong C., et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 041913

Список литературы

1. Markov . A.B., Yakovlev E.V., Petrov V. I. // IEEE Trans. on Plasma Science. 2013, V. 41. Issue 8. Part 2. P. 2177-2182.

SURFACE OF METALLIC MATERIALS IRRADIATED BY A LOW-ENERGY, HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM: MORPHOLOGY AND TOPOGRAPHY

Alexey Markov^{1,3)}, Ludmila Meisner²⁾, Stanislav Meisner²⁾, Evgenii Yakovlev³⁾, Ekaterina Gudimova²⁾, Vsevolod Petrov³⁾

¹⁾Tomsk Scientific Center SB RAS,

Akademicheskii pr., 10/4, Tomsk, 634055, Russia, a.markov@hq.tsc.ru

²⁾Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia, llm@ispms.tsc.ru

³⁾Institute of High Current Electronics SB RAS,

Akademicheskii pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia, yakovev@lve.hcei.tsc.ru, petrov@lve.hcei.tsc.ru

Investigation of crater formation on the surface of metallic materials, namely, 316L stainless steel and titanium nickelide irradiated with a low-energy, high-current electron beam of microsecond duration has been carried out. It has been established that the craters are formed in the local areas of changed chemical composition, i.e., at the sites of location of inclusions. For stainless steel such inclusions are inclusions of manganese sulphide MnS, and for NiTi such inclusions are oxy-carbides of titanium. Studies at elevated initial temperatures showed that the number of craters decreases with increasing temperature. The latter evidences that homogenization of the surface during irradiation is associated with the dissolution of inclusions in a surrounded material.

МОРФОЛОГИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУР ПЛЕНКА Mo, Al, Al+1 ат.% Cr/СТЕКЛО, СФОРМИРОВАННЫХ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

О.М. Михалкович¹⁾, И.И. Ташлыкова-Бушкевич²⁾, Ю.С. Яковенко¹⁾,
В.С. Куликаускас³⁾, С.М. Барайшук⁴⁾, О.Г. Бобрович⁵⁾, И.С. Ташлыков¹⁾,

¹⁾Белорусский государственный педагогический университет,
ул. Советская 18, Минск, 220050, Беларусь, tashl@bspu.unibel.by

²⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, Минск, 220013, Беларусь

³⁾НИИЯФ МГУ, Москва, Россия

⁴⁾Белорусский государственный аграрный технический университет,
пр. Независимости, 99, Минск, 220023, Беларусь

⁵⁾Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Беларусь

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения топографии и смачиваемости дистиллированной водой поверхности систем пленка Mo, Al, Al+1 ат.% Cr/стеклянная подложка, полученных методом осаждения покрытий при асси- стировании собственными ионами (ОПАСИ). Обнаружено, что нанесение металлической пленки на стекло приводит к увеличению равновесного краевого угла смачивания (РКУС), то есть к снижению гидрофильности поверхности. На смачиваемость поверхности полученных структур влияют следующие факторы: химический состав материала и морфоло- гия поверхности.

Введение

Осаждение тонких металлических плёнок на стеклянные пластины представляет как научный, так и практический интерес. Оно позволяет фор- мировать тыльные и лицевые контакты погло- щающих слоев солнечных элементов [1]. Солнеч- ные элементы с наилучшими характеристиками получают на подложках из натрийсодержащего стекла, боросиликатного стекла и Al₂O₃- подложках [2]. Для управления свойствами плен- ок при их осаждении на подложку необходима диагностика поверхности конструкции плен- ка/подложка. В настоящей работе обсуждаются результаты изучения топографии и смачиваемости дистиллированной водой поверхности струк- тур пленка Mo, Al, Al+1 ат.% Cr/стеклянная под- ложка, полученных методом осаждения пленок при асси- стировании собственными ионами.

Методы исследования

Для осаждения пленок на стекло использова- ли резонансный источник вакуумной дуговой плазмы (вакуум 10⁻² Па) [3]. Металлические плен- ки молибдена осаждались на стекло при уско- ряющем потенциале на мишени в 10 кВ, а пленки алюминия и его сплава – при ускоряющем потен- циале 3 кВ. Скорость осаждения покрытий со- ставляла 0.1-0.2 нм/мин. В ионном источнике в качестве электродов установки использовали материалы: Mo, Al и сплав Al-1.0 ат.% Cr.

Расчеты плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений (Θ), формирую- щихся при торможении асси- стирующих ионов в осаждаемой пленке, выполнены в соответствии с методикой Sigmond [4]. Получено, что Θ=0.25 – 0.42 эВ/ат. Такие значения Θ соответствуют тем- пературному эквиваленту ~ 10³ К. Учитывая вре- мя развития каскада атомных столкновений при торможении асси- стирующих ионов, получаем

гипервысокие скорости «кристаллизации» (охла- ждения каскадов) ~ 10¹²-10¹³ К/с.

Изучение топографии поверхности образцов и определение ее шероховатости было выполнено с применением сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе NT- 206. Значение шероховатости определялось по усредненным данным, полученным с 7 площадок, выбранных произвольным образом. Для обработки данных, полученных на атомно- силовом микроскопе, использовалась программа Surface Explorer [5].

Смачиваемость поверхности структур пленка/стеклянная подложка, полученных методом ОПАСИ, определяли по величине равновесного краевого угла смачивания, который измеряли методом сидячей капли [6]. Объем капли составлял 9.3 мкл. Погрешность измерения РКУС составляла ~ 0.6°.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено 3D - изображение то- пографии поверхности стеклянной подложки до нанесения пленок.

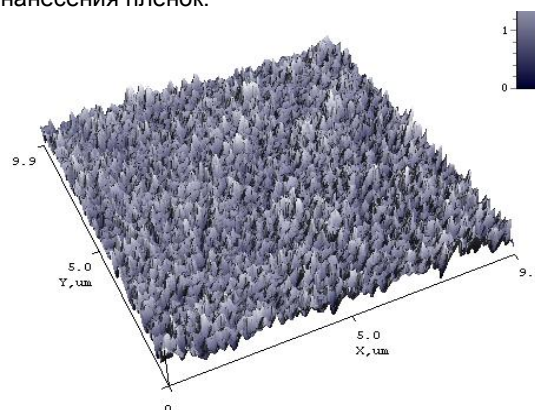


Рис. 1. 3D - изображение топографии поверхности стеклянной подложки.

Поверхность стекла представляет собой мелко-элементную морфологию со средней шероховатостью (R_a) 2.537 нм.

3D - изображение топографии поверхности молибденовой пленки (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что на подложке из стекла методом ОПАСИ формируется пленка молибдена с поверхностью высокого качества. Значение средней шероховатости поверхности пленки толщиной ~50 нм при этом составляет 0.216 нм.

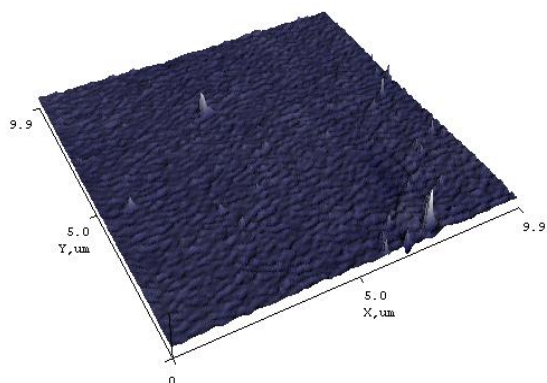


Рис. 2. 3D - изображение топографии поверхности Мо пленки, нанесенной на стекло методом ОПАСИ при ускоряющем напряжении 10 кВ при силе ионного тока в 100 мкА за 5 часов.

Изменяя условия нанесения молибдена (время нанесения) получали пленки различной толщины и, как оказалось, с разными значениями шероховатости и РКУС.

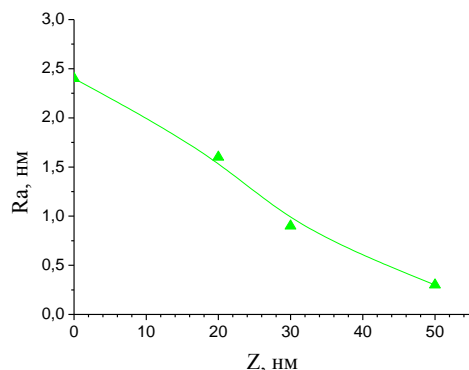


Рис. 3. Зависимость шероховатости поверхности Мо пленки от толщины осажденной пленки.

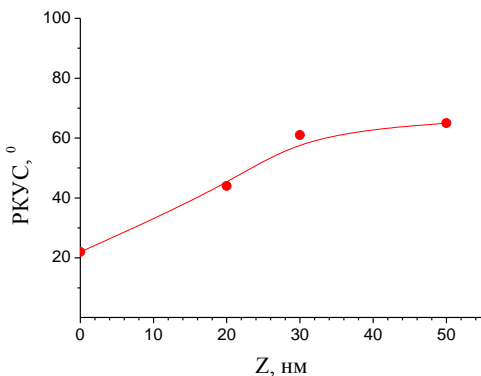


Рис. 4. Зависимость РКУС поверхности Мо пленки от толщины осажденной пленки.

Как видно из представленных зависимостей, изменяя условия нанесения пленки, то есть варьируя толщиной пленки, можно управлять шероховатостью поверхности и ее смачиваемостью (РКУС в пределах от 22° до 65°).

Поверхность пленок алюминия и сплава алюминия с хромом (1 ат.% Cr) имеет качественно другой вид. 3D - изображение их топографий представлены на рис. 5 (а и б соответственно).

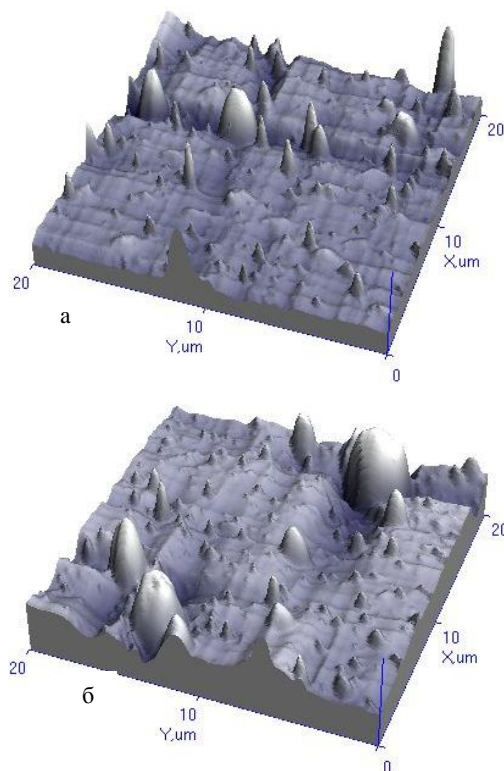


Рис. 5. 3D - изображения топографии поверхностей пленки Al (99.995%) (а), пленки сплава Al-1.0 ат.% Cr (б), нанесенной на стекло методом ОПАСИ при ускоряющем напряжении 3 кВ при силе ионного тока ~ 100 мкА за 10 часов.

Поверхность пленки из алюминия и сплава его с хромом представляет собой ансамбль из пирамид с округлыми вершинами (с характерными латеральными размерами порядка 0,5-2 мкм) и остроугольных пирамид. Шероховатость поверхности составляет 46.575 нм. В пленке сплава алюминия остроугольных пирамид меньше, меньше и шероховатость, которая составляет 9.550 нм. Смачиваемость поверхностей пленок из различных металлов, нанесенных на стекло методом ОПАСИ, также различна (таблица).

Таблица. Значения РКУС поверхности пленок дистиллированной водой и параметры шероховатости поверхности систем пленка Мо, Al, Al+1 ат% Cr/стеклянная подложка

| | Металл пленки | | | |
|-------------|-------------------|-----------|--------|----------------|
| | стекло без пленки | Mo (50нм) | Al | Al+Cr (1 ат.%) |
| РКУС, град. | 22.0 | 65.0 | 76.2 | 83.5 |
| R_a , нм | 2.537 | 0.216 | 46.575 | 9.550 |

Как следует из данных, представленных в таблице, на смачиваемость поверхности полученных структур влияет как химический состав, так и шероховатость и характер рельефа поверхности. Известно, что фазовый состав пленок, осажденных при вакуумно-дуговом испарении, зависит от состава и давления газовой среды [7], поэтому в дальнейшем необходимо выполнить исследование композиционного состава полученных молибденовых и алюминиевых пленок.

Заключение

При выполнении измерений равновесного краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности систем пленка Mo, Al, Al+1 ат% Cr/стеклянная подложка, полученных методом осаждения пленок при ассистировании собственными ионами, установлено, что нанесение металлических пленок ведет к увеличению гидрофобности поверхности. С увеличением толщины молибденовой пленки (до 50 нм) уменьшается шероховатость поверхности (от 2.537 нм до 0.216 нм) и смачиваемость ее дистиллированной водой (РКУС увеличивается от 22° до 65°).

Шероховатость пленок алюминия и сплава алюминия с хромом выше, чем шероховатость молибденовых пленок, также выше и значения измеряемых равновесных краевых углов смачи-

вания, т.е. поверхность алюминиевых пленок менее гидрофильна.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают возможность управления свойствами (шероховатость, смачиваемость) поверхности структур пленка/стеклянная подложка, изменением условий формирования пленок.

Список литературы

1. Гременок В.Ф., Тиванов М.С., Залесский В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. Минск: БГУ, 2007. 221 с.
2. Rau U., Schock H.W. //Series on Photo-conversion of Solar Energy. 2001. V. 1. P. 277-345.
3. Ташлыков И.С., Белый И.М. Патент РБ №2324. 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Опубл. 1999. офиц. бюл. гос. пат. ведом. 1999. № 1. С. 30.
4. Sigmund P. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3 P. 169 – 171.
5. Typical methods of assessment of software measurement tools and procedures for its implementation. State system for ensuring unity of measurements of RF. RECOMMENDATION MI 2955, 2005.
6. Ташлыков И.С., Барайшук С.М. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 1. С. 30-35.
7. Прибытков Г.А., Коржова В.В., Богомолов В.А., Гринберг П.Б. // ФХОМ. 2014. № 1. С. 37-44.

MORPHOLOGY AND WETTABILITY OF A SURFACE OF STRUCTURES FILM Mo, Al, Al+1at. %Cr/GLASS, PRODUCED BY ION-ASSISTED DEPOSITION

O.M. Mikhalkovich¹, I.I. Tashlykova-Bushkevich², V.S. Kulikauskas³, Y.S. Yakovenko¹, S.M. Baraishuk⁴, O.G. Bobrovich⁵, I.S. Tashlykov¹

¹Belarusian State Pedagogical University,

Sovetskaja str. 18, 220050 Minsk, Belarus, tashl@bspu.unibel.by

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

P. Brovki str. 6, Minsk, 220013, Republic of Belarus, iya_tb@mail.ru

³Institute of nuclear physics. The Moscow state university, Moscow, Russia

⁴Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Nezavisimosti Avenue, 220023 Minsk, Belarus

⁵Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, Minsk, 220050, Belarus

In this paper a composite topography and wettability of a surface of structures thin Me film/glass (Me = Mo, Al or Al+1 at.%Cr) prepared by means of ion-assisted deposition of coatings in conditions of a self-irradiation are discussed. Atomic Force Microscopy surface observations were used to investigate the topography of modified surfaces. Hydrophilicity was measured by means of the contact angle measurement technique. The average roughness of surfaces depends on thickness of thin film and on ingredients. Contact angle measurements showed that the deposition of Me thin films on glass makes the surface more hydrophobic.

ФОТОАНИЗОТРОПИЯ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИИ ЖК МОНОМЕР-БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫЙ ПОЛИМЕР ПРИ ЛИНЕЙНО-ПОЛЯРИЗОВАННОМ УФ ОБЛУЧЕНИИ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова
Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, *mogilny@bsu.by*

Обнаружена и исследована объемная (фотонаведенное двулучепреломление) и поверхностная (фотоориентация ЖК) фотоанизотропия композиций ЖК мономера и полимеров бензальдегидного типа, создаваемая продуктами фотопревращений бензальдегидных фрагментов под действием линейно-поляризованного УФ излучения. Высокое качество фотоориентации подтверждается предельным двулучепреломлением и низкой дефектностью фазовых пленок на основе ЖК мономера, сформированных на композитном слое.

Введение

Одно из проявлений фотоанизотропии полимеров - фотоориентация нематических жидких кристаллов (ЖК) - привлекает растущий интерес как бесконтактная технология создания ЖК ориентирующих слоев – ключевых элементов в устройствах ЖК-дисплеев. Молекулы ЖК взаимодействуют с поверхностью полимерного слоя, которая под действием поляризованного излучения приобрела способность формировать анизотропное поле межмолекулярных сил. Анизотропия межмолекулярных сил – следствие структурной анизотропии материала, возникает благодаря его фотоиндуцированным структурным превращениям. Одним из первых полимеров-фотоориентантов стал поливинилциннамат [1], на котором было продемонстрировано возникновение отрицательного двулучепреломления (ДЛП) в слое и ориентирование молекул ЖК на поверхности материала в направлении, перпендикулярном световому вектору активирующего излучения [2]. В пользу эффективной фотоориентации ЖК молекулярными фрагментами, содержащими бензольные кольца с цепью сопряжения, свидетельствует высокая фотоориентирующая способность азополимеров [3] и слоев азокрасителей [4].

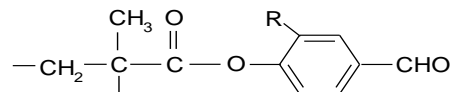
В работах [5, 6] нами было показано, что в слое бензальдегидного полимера (БП) в результате фотосшивания линейно-поляризованное УФ излучение создает положительное ДЛП, а сам материал при этом приобретает способность к ориентации ЖК. Отличительной чертой фотонаведенного ДЛП (ФДЛП) в БП является его высокая фото- и термоустойчивость по сравнению с фотоанизотропией в поливинилциннаматах и азополимерах. Обнаруженные свойства были связаны нами с образованием в слое полимера молекулярных фотосшивков [5,7].

Используя в качестве ориентируемого материала ЖК мономер (ЖКМ), на фотоориентирующем БП слое удастся достичь двулучепреломления (dn) ЖКМ ~ 0.07 [8] (при максимально возможном значении dn для этого ЖКМ до 0.2). Недавно было показано [9], что линейно-поляризованное облучение создает в объеме слоя композиции БП и ЖКМ ФДЛП ~ 0.01 , что на порядок выше, чем для чистого БП. Было сделано предположение, что в таких композициях при облучении поляризованным светом может возникать не только объемная, но и поверхностная анизотропия. Бла-

годаря структурному соответствию, ориентированные молекулы ЖКМ должны эффективно формировать анизотропное поле сил молекулярного взаимодействия с ЖК молекулами. Цель настоящей работы заключается в экспериментальном исследовании возникновения ориентации ЖКМ в слоях композиций ЖКМ – БП под действием линейно-поляризованного УФ излучения и возможности использования этих материалов для фотоориентации ЖК.

Эксперимент

В экспериментах использовались БП с содержанием бензальдегидных групп от 8 до 20 мольных %. Для нанесения методом центрифугирования тонких полимерных слоев (~ 0.1 мкм) на стеклянные подложки готовили растворы fotocувствительных полимеров и ЖКМ (RMM491, Мерк) в толуоле в различных соотношениях ЖКМ - БП. Химическая структура fotocувствительного фрагмента исследуемых БП представлена ниже:



где R = CH₃O.

Для всех сополимеров, используемых в композициях с ЖКМ, вторым сомономером в этих fotocувствительных полимерах является бутилметакрилат.

Зоны размером 7x7 мм на приготовленных слоях подвергались облучению различное время линейно-поляризованным светом ртутной лампы ДРШ-250. Интенсивность активирующего света, прошедшего через поляризатор и фильтр БС5 составляла 20 ± 1 мВт/см². Поляризация излучения обеспечивалась решетчатым поляризатором Wire Grid со степенью поляризации близкой к 100%. Затем методом центрифугирования на поверхность слоя композиции наносили ~ 0.5 мкм слой ЖКМ, качество ориентации которого зависело от полученной дозы излучения. Для фиксации ориентации слой ЖКМ облучали полным световым потоком ртутной лампы в течение 5 минут. Для измерения ДЛП в фотоотвержденном слое ЖКМ использовали методику, описанную в работе [9]. ФДЛП в слое ЖКМ-БП записывали и регистрировали так же, как в [9]. За развитием фотополимеризации слоя ЖКМ-БП следили по харак-

теристическим кривым в виде зависимостей относительной высоты фоторельефа $L_{отн}$, образующегося при УФ облучении слоя и его проявления в растворителе, от времени экспонирования ($L_{отн}=L/L_0$, где L – высота фоторельефа, L_0 – толщина исходного слоя).

Спектры электронного поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре «Specord M40». Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Результаты и их обсуждение

Основным веществом в композиции ЖКМ – БП является ЖКМ, имеющий полосу электронного поглощения с максимумом при 265 нм. Электронный спектр БП включает длинноволновый максимум при 310 нм. На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения композиции ЖКМ с БП20 (20 мольных % бензальдегидного фрагмента) при соотношении компонент 5:1 до облучения и через 420 с экспонирования линейно-поляризованным излучением через фильтр БС5, пропускающий ртутную спектральную линию при 312 нм. Экспонирование на этой длине волны обеспечивает наилучшую для композиции ЖКМ-БП селективность возбуждения бензальдегидных групп. На этом же рисунке приведена кинетика изменения оптической плотности на этой длине волны. Основное превращение БП происходит за первые 100 с (более крутой участок на кинетической кривой). Фотополимеризация начинает развиваться с задержкой на 40-50 с (рис. 2).

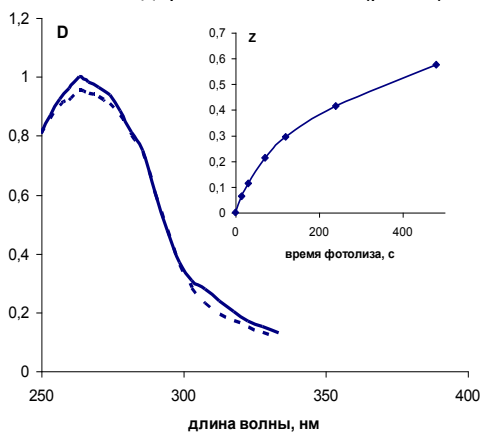


Рис. 1. Электронные спектры поглощения для композиции ЖКМ – БП20 в соотношении 5:1 перед экспонированием (сплошная линия) и через 420 с (пунктир). На врезке приведена кинетика относительного изменения оптической плотности (Z) на длине волны 312 нм.

Для ее завершения требуется около 300 с. Но и после этого толщина проявленного слоя едва достигает 0.5 от первоначальной (рис. 2). Возможно, это результат усадки фотополимеризованного материала при проявлении, но причиной может быть и неполное включение ЖКМ в полимерную сетку.

Как было показано в работе [10], при интенсивности полного потока линейно-поляризованного излучения ~ 300 мВт/см² в объеме слоев композиций ЖКМ-БП возникает отрицательное ФДЛП, величина которого достигает

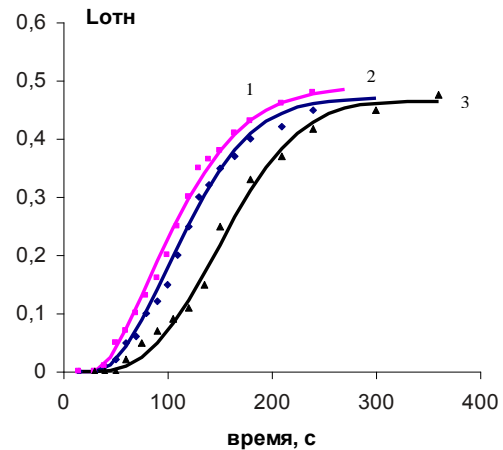


Рис. 2. Характеристические кривые для композиции ЖКМ-БП10 при соотношении компонент 7:1 (1), 5:1 (2) и 3:1 (3).

0.01. При таких условиях большую часть падающего УФ излучения поглощает основной компонент композиции – ЖКМ, который создает ансамбль анизотропных частиц, направленных преимущественно ортогонально электрическому вектору активирующего УФ излучения. При отсеке коротковолнового УФ излучения с помощью светофильтра БС5 и уменьшении мощности излучения до указанной выше в слое композиции записывается положительное ФДЛП (рис. 3).

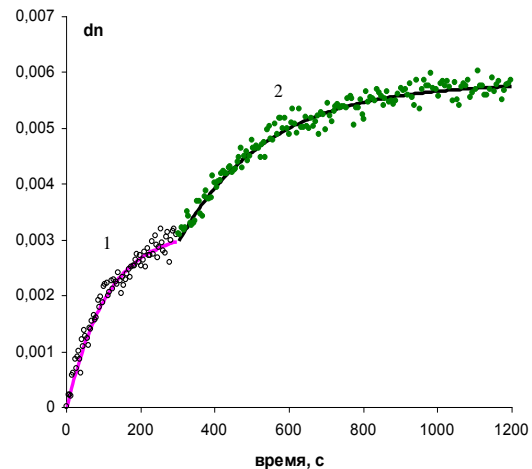


Рис.3 Кинетика ФДЛП в слое композиции ЖКМ-БП12 в соотношении 6:1 в процессе облучения линейно-поляризованным светом (1) и его постфотолитное усиление (2).

При этих условиях световому воздействию в первую очередь подвергаются фоточувствительные фрагменты БП, приводящие к сшивкам, которые способны ориентировать молекулы ЖКМ в объеме, что отражается в виде положительного ФДЛП (кривая 1, рис.3). После выключения излучения процесс ориентации ЖКМ продолжается (кривая 2, рис.3) и величина положительного ДЛП приближается к 0.006.

Как показали дальнейшие эксперименты, ориентация ЖКМ происходит не только в объеме, но и на поверхности. Они создают анизотропию сил взаимодействия с чистым ЖКМ, нанесенным на

облученный слой ЖКМ-БП, и ориентируют его. Были изучены зависимости положительного ДЛП ЖКМ слоев, ориентированных слоями композиций ЖКМ-БП от времени линейно-поляризованного облучения ориентирующего слоя. На рис. 4, 5 приведены такие зависимости (на рис. 4 для БП10 при разных соотношениях компонент, на рис. 5 для разных БП, но при одинаковом соотношении ЖКМ : фоточувствительный фрагмент).

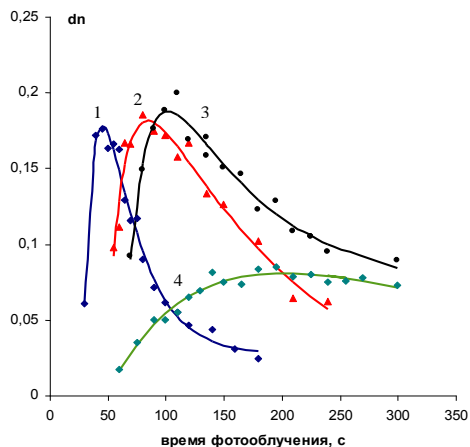


Рис. 4. Зависимости ДЛП ЖКМ слоев, ориентированных слоями композиций ЖКМ-БП10, от времени облучения ориентирующего слоя при соотношении ЖКМ:БП 10:1 (1), 7:1 (2), 5:1 (3), 3:1 (4).

При небольшом содержании БП в композиции подвижность молекул ЖКМ более высокая, что позволяет получать ориентированные слои с максимально возможным dn для этого ЖКМ (кривые 3 на рис. 4 и 5). При увеличении содержания БП в композиции подвижность молекул ЖКМ падает, и качество ориентации ухудшается (кривая 4, рис. 4 и кривая 1, рис. 5). Все зависимости характеризуются резким нарастанием величины ДЛП и после достижения максимума более плавным ее падением. Причиной ухудшения положительной ориентации ЖКМ при переэкспонировании может быть возникновение «отрицательной» компоненты фотоанизотропии в результате фотопревращения молекул ЖКМ.

Композиция ЖКМ-БП12 (6:1) использована в качестве фотоориентанта при изготовлении фазовой пленки с радиальной ориентацией оптической оси. Вращающаяся подложка со слоем ориентанта облучалась через щелевую диафрагму радиального направления светом, поляризованным вдоль щели. Это создавало радиальную геометрию поверхностной анизотропии. Нанесенный слой ЖКМ после фотоотверждения имел

низкую дефектность и радиальное распределение директора.

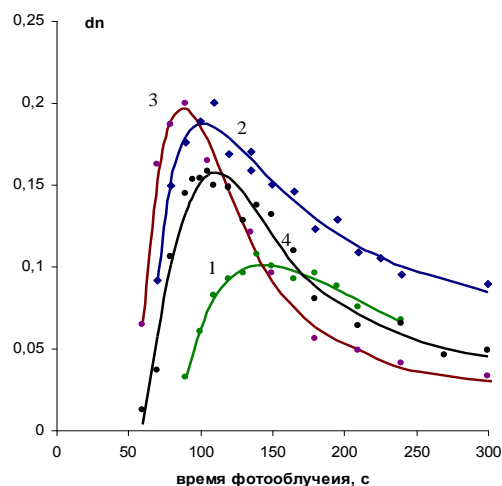


Рис. 5. Зависимости ДЛП ЖКМ слоев, ориентированных слоями композиций ЖКМ-БП, от времени облучения ориентирующего слоя ЖКМ - БП8 4:1 (1), БП10 5:1 (2), БП12 6:1 (3), БП20 10:1 (4).

Заключение

Обнаружена и исследована сильная объемная (фотонаведенное двулучепреломление) и поверхностная (фотоориентация ЖК) фотоанизотропия композиций ЖКМ-БП. Высокое качество фоториентации подтверждено изготовлением на основе ЖКМ фазовой пленки с радиальным распределением директора.

Список литературы

1. Imura Y. et al. // J. Polym. Sci. Tech. 1995. V. 8. № 2. P. 257–262.
2. Li X. et al. // J. Polym. Sci. Tech. 1997. V. 10. № 1. P. 13–18.
3. Neill M.O., Kelly S.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. R67–R84.
4. Blanche P. et al. // Optics Letters. 1999. V. 24. № 19. P. 1349–1351.
5. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции. Мн., 2003. Ч.1. С. 179.
6. Казак А.А. et al. // Письма в ЖТФ. 2008. Том 34. Вып. 20. С. 1 – 8.
7. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер.1. 2014. № 2. С.17–22.
8. Трофимова А.В., Концур К.В., Могильный В.В. // «Прикладная оптика-2012» Сборник трудов X Международной конференции. С. 106-108.
9. Трофимова А.В., Могильный В.В. // Вестник БГУ. 2008. Сер. 1, № 1. С.18 – 22.
10. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер. 1. 2015. № 1. С. 9–13.

PHOTOANISOTROPY OF COMPOSITE LAYERS OF BENZALDEHYDE-CONTAINING POLYMERS UNDER UV IRRADIATION

Uladzimir Mahilny, Aliaksandr Stankevich, Alexandra Trofimova
Belarusian State University, physical optics department,
Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus, mogilny@bsu.by

The volume photoanisotropy (photoinduced birefringence) and surface photoanisotropy (LC photoalignment) of compositions of LC monomer – benzaldehyde polymer, created by benzaldehyde photoproducts upon polarized UV radiation have been revealed and investigated. A high quality of photoalignment is confirmed by an extreme value of birefringence and low imperfection of phase plates fabricated on the basis of LC monomer on composite layer.

МОДУЛЯЦИЯ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ЖК-МОНОМЕРА НЕПОЛЯРИЗОВАННЫМ УФ ОБЛУЧЕНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО ОРИЕНТАНТА

В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова
*Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
 пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, togilny@bsu.by*

Исследовано развитие ориентации мезогенного мономера поверхностью натертого слоя бензальдегидного полимера с ростом дозы УФ облучения последнего. Предложен и апробирован способ создания фазовых поляризационных структур на основе пространственной модуляции двулучепреломления отвержденного жидкокристаллического слоя.

Введение

Жидкокристаллические (ЖК) мономеры используются для изготовления фазовых полимерных пленок и поляризационных периодических структур – существенных элементов оптических и оптоэлектронных устройств [1, 2]. При изготовлении поляризационных дифракционных решеток предварительно создаются многодоменные полимерные ориентирующие слои с дискретно изменяющимся направлением ориентации ЖК мономера от зоны к зоне. На границах таких зон возникают области дефектов ЖК с размерами в единицы микрометров [3]. Это ограничивает возможность уменьшения периода дифракционных структур ниже ~ 10 мкм.

Многодоменная ориентация ЖК обычно создается фотоориентирующими материалами после их облучения линейно-поляризованным светом с различным направлением плоскости поляризации для различных зон. Необходимость применения поляризованного света усложняет технологию фотоориентации. Для полимеров с боковыми бензальдегидными группами обнаружен эффект фотостимулированной ориентации после натирания слоя [4], который выражается в появлении и усилении ориентирующей способности натертого слоя по мере его неполяризованного УФ облучения. Эффект основывается на фотошивании материала, которое ведет также к потере им растворимости. Обнаруженный эффект фотостимулированной ориентации позволил предложить способы создания многодоменной ориентации ЖК с дискретно изменяемым направлением директора.

В настоящей работе рассматриваются особенности фотостимулированной ориентации ЖК мономера слоями бензальдегидных полимеров, позволяющие получать полимерные ЖК слои с пространственно-модулированным двулучепреломлением без изменения направления директора. При этом отсутствуют границы областей с изменением направления директора, а значит не должно быть и дефектных зон.

Приготовление образцов и методики измерений

В экспериментах использовались полимеры с бензальдегидной группой в боковой цепи, подобные БП-2 [5]. Полимерные слои толщиной ~ 0.1 мкм были приготовлены методом центрифугирования раствора материала на стеклянной под-

ложке. Процедура обработки слоев включала механическое натирание тканью в заданном направлении и неполяризованное УФ-облучение (однородное или через фотомаску) полным потоком лампы ДРШ-250. На облученные поверхности образцов наносили слой ЖК мономера (RMM-491, Мерк), который затем фотополимеризовался для фиксирования наведенной ориентации. Оценку качества ориентации проводили, измеряя коэффициент пропускания T в зависимости от угла поворота образца в системе скрещенных линейных поляризаторов. По этим данным находили величину двулучепреломления δn отвержденного слоя ЖК-мономера по формуле:

$$\delta n = \frac{\lambda}{\pi l} \arcsin \sqrt{\Delta T}, \quad (1)$$

где $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$, T_{\max} и T_{\min} – максимальное и минимальное значения коэффициента пропускания образца, периодически изменяющегося при его вращении, l – толщина слоя, λ – длина волны зондирующего лазерного излучения ($\lambda = 650$ нм).

Качество ориентации ЖК молекул оценивалось с помощью параметра качества q , который рассчитывался согласно формуле:

$$q = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Характерные зависимости двулучепреломления (δn) фотоотвержденного ЖК мономера и параметра качества ориентации (q) от времени экспонирования ориентирующего слоя приведены на рис. 1.

Неполяризованное облучение натертого слоя ориентанта вызывает сравнительно резкое увеличение параметра качества, нарастание двулучепреломления ЖК мономера происходит с меньшей скоростью (рис. 1). Наблюдаемый эффект «несинхронного» изменения q и δn связан с особенностями возникновения и усиления ориентирующей способности натертых слоев бензальдегидных полимеров [4]. Ориентационная упорядоченность сегментов основных цепей полимера, наведенная путем механического натирания его поверхности, увеличивается по мере УФ облучения слоя за счет анизотропного сжатия макромолекул образующимися в результате фотопревращений бензальдегидных групп поперечными сшивками. По-видимому, при нарастании азиму-

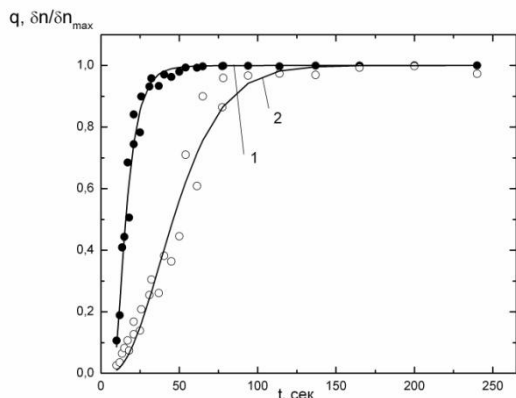


Рис. 1. Экспозиционные зависимости параметра качества (1) и двулучепреломления (2).

тальной энергии сцепления в ходе облучения может образовываться однородная пленка ЖК мономера с различной степенью упорядочивания (величиной параметра порядка). О начале образования однородной пленки свидетельствует достижение параметром качества значения 1. Однако, в некоторых случаях (рис. 1) при этом величина двулучепреломления еще далека от своего максимального значения. Затем двулучепреломление продолжает расти и достигает максимума при значительно больших экспозиционных дозах. Последнее можно связать с постепенным увеличением параметра порядка в пленке ЖК мономера.

Как видно из рис. 1, сохраняя высокое качество ориентации ($q \approx 1$), можно достичь амплитуды модуляции двулучепреломления пленки ЖК мономера ($\Delta(\delta n)$) до 60% от максимального значения δn .

Обнаруженное свойство полимерного ориентанта позволяет рассчитывать, например, на создание фазовых решеток в слое ЖК мономера при первоначальном однородном экспонировании ориентирующего слоя и последующем экспонировании его через фотомаску. На рис. 2 представлена общая схема экспериментальной реализации предложенного способа.

Для записи решеток в слое ЖК мономера использовали фотомаску с металлизированными решеточными структурами на кварцевой подложке. УФ облучение полимерного слоя проводили, меняя время экспонирования для каждой стадии (рис. 2). Анализ созданных фазовых периодических структур проводили, измеряя интенсивности максимумов в дифракционной картине и вычисляя дифракционную эффективность 1-го порядка дифракции по формуле:

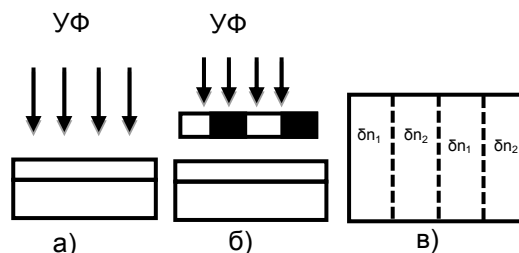


Рис. 2. Способ создания ориентирующих поверхностей: (а) однородное УФ облучение натертого слоя; (б) добавочное облучение через фотомаску; (в) ориентирующая поверхность, создающая модуляцию δn ЖК мономера.

$$\eta = \frac{I_1}{I_0 + 2I_1 + 2I_2 + \dots} \quad (3)$$

где I_i – интенсивность пучка дифракции i -го порядка.

Используя полученные значения η и выражение для дифракционной эффективности тонкой синусоидальной фазовой решетки [6]:

$$\eta = J_1^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta(\delta n) l \right), \quad (4)$$

где J_1 – функция Бесселя 1-го порядка, рассчитали достигнутую амплитуду модуляции $\Delta(\delta n) \approx 0.1$.

Полученное значение модуляции δn слоя ЖК мономера в созданной решетке оказывается немного меньшим, чем было предсказано результатами по однородной ориентации (рис. 1). Однако наблюдение с помощью поляризационного микроскопа слоя ЖК мономера не выявило признаков дисклинаций.

Заключение

Обнаружено более быстрое нарастание параметра качества ориентации ЖК мономера по сравнению с его двулучепреломлением на натертом слое бензальдегидного полимера с ростом УФ облученности последнего. Предложен способ пространственной модуляции двулучепреломления отвержденного ЖК слоя для создания фазовых поляризационных структур.

Список литературы

1. Davis J. A., Evans G. H. // Opt. Lett. 2004. V. 29. P.1443–1445.
2. Chulwoo O., Escuti M. J. // Opt. Lett. 2008. V. 33. P. 2287–2289.
3. Katsuyuki T., Taketo O. et al. // IDW '13. 2013. P. 522–524.
4. Могильный В.В., Станкевич А.И., Трофимова А.В. // Вестник БГУ. Сер.1. 2014. № 2. С.17–22.
5. Могильный В.В., Трофимова А.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы VIII Международной конференции. Мн., 2009. Ч.1. С.340.
6. Могильный В.В. Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение. М.: БГУ. 2003.

OPTICAL RADIATION INFLUENCE ON THE PHOTOINDUCED BIREFRINGENCE IN THE LAYERS OF BENZALDEHYDE POLYMERS

Uladzimir Mahilny, Aliaksandr Stankevich, Alexandra Trofimova
Belarusian State University, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus, mogilny@bsu.by

The alignment of LC monomer by the surface of rubbed benzaldehyde polymers under its UV irradiation has been investigated. The method of phase polarization structures on the basis of spatial modulation of cured LC layer has been proposed.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ СПЛАВА 1424 (Al-Mg-Li-Zn) ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ

В.В. Овчинников¹⁾, С.М. Можаровский¹⁾, Н.В. Гущина¹⁾, Ф.Ф. Махинько¹⁾,
Л.И. Кайгородова²⁾, Н.И. Колобнев³⁾, Л.Б. Хохлатова³⁾

<sup>1)Институт электрофизики УрО РАН,
ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016, Россия, viae05@rambler.ru</sup>

<sup>2)Институт физики металлов УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620219, Россия</sup>

^{3)ФГУП «ВИАМ», ул. Радио, 17, Москва, 105005, Россия}

Экспериментально доказана возможность радиационного отжига холоднодеформированных полос толщиной до 7.3 мм трудно поддающегося термическому отжигу сплава 1424 системы Al-Mg-Li-Zn при одностороннем облучении пучками ускоренных ионов Ag^+ (при проективном пробеге внедряемых ионов, составляющем всего лишь несколько десятков нанометров). Установлен диапазон энергий ионов, флюенсов и плотностей ионного тока, обеспечивающих необходимые по техническому регламенту свойства алюминиевых полуфабрикатов из сплава 1424 для их рулонной прокатки. Радиационный отжиг обеспечивает высокую скорость процесса, а также высокую однородность структуры и свойств металла.

Введение

Алюминиевый сплав 1424 (Al-Mg-Li-Zn), разработанный в ФГУП «ВИАМ» (г. Москва), относится к сплавам третьего поколения. Сплав имеет пониженную плотность (2.54 г/см^3), повышенные характеристики вязкости разрушения и трещиностойкости по сравнению с ранее разработанным сплавом 1420 и является альтернативой сплаву 1163-Т. Он характеризуется также повышенной удельной прочностью [1].

Серьезной проблемой является то, что холоднодеформированный сплав 1424 не восстанавливает свою пластичность в результате термического отжига до уровня, необходимого для его дальнейшей прокатки. Для восстановления пластичности этого сплава используют сложные технологические операции, включающие закалку в селитровой ванне карточным методом.

В связи с этим является актуальной разработка технологии быстропротекающего холодного радиационного отжига сплава 1424 мощными пучками ускоренных ионов, допускающей в перспективе возможность промышленной рулонной холодной прокатки этого сплава.

Основная часть

Листы сплава 1424 толщиной 7.3 мм были получены в результате холодной прокатки на Каменск-Уральском металлургическом заводе. Для проведения экспериментов по облучению из этих листов были приготовлены образцы размером $45 \times 35 \times 7.3$ мм с таким расчетом, чтобы в дальнейшем из них можно было изготовить по 3 образца для испытаний на одноосное растяжение.

Облучение мишеней из сплава 1424 осуществляли ионами Ag^+ в непрерывном режиме на установке для ионно-лучевой имплантации ИЛМ-1, оснащенной технологическим ионным источником «ПУЛЬСАР-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом [2]. Температуру образцов в ходе облучения контролировали с помощью тонких хромель-алюмелевых термопар. Параметры облучения сплава 1424 ионами аргона с энергией 40 кэВ приведены в табл. 1. Указаны максимальные

температуры, до которых образцы непрерывно нагревались в ходе применявшихся режимов облучения (после чего сразу охлаждались без выдержки при этих температурах).

Таблица 1. Параметры облучения сплава 1424 ионами аргона с энергией 40 кэВ.

| № обр. | Плотность ионного тока j , мкА/см ² | Флюенс Φ , см ⁻² | Время облучения, с | T , °С |
|--------|--|----------------------------------|--------------------|----------|
| 1 | 200 | $5 \cdot 10^{16}$ | 42 | 120 |
| 2 | | 10^{17} | 83 | 200 |
| 3 | | $3.7 \cdot 10^{17}$ | 293 | 400 |
| 4 | | $4.5 \cdot 10^{17}$ | 358 | 450 |
| 5 | 400 | $3 \cdot 10^{17}$ | 121 | 450 |

С целью прямого сравнения характера влияния на структуру сплава *ионного облучения* и *обычного нагрева* в том же температурном режиме (в отсутствие облучения) наряду с обработкой ионным пучком использовали муфельную печь.

Оптическую металлографию проводили на микроскопе «Neophot-21», статические испытания на одноосное растяжение были выполнены в ЦЗЛ ОАО «КУМЗ» в соответствии с ГОСТ 1497-84. Просвечивающую электронную микроскопию осуществляли на электронном микроскопе JEM-200 СХ. Структуру образцов изучали в двух сечениях: параллельном облучаемой поверхности (на расстоянии 150 мкм от нее) и перпендикулярном к ней (по всей толщине образца).

В табл. 2 представлены результаты механических испытаний холоднодеформированных и облученных образцов сплава 1424. Из этих данных видно, что при одностороннем облучении холоднодеформированных пластин толщиной 7.3 мм сплава 1424 относительно низким флюенсом ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) ионов аргона с энергией 40 кэВ при плотности ионного тока 200 мкА/см² (время облучения 42 с) происходит снижение предела прочности σ_b на 43 МПа. При этом предел текучести $\sigma_{0.2}$ увеличивается (на 63 МПа), относительное удлинение δ изменяется незначительно.

Увеличение флюенса до 10^{17} см⁻² приводит к еще большему снижению предела прочности, предел текучести при этом возвращается к исходному значению, относительное удлинение возрастает до 11.5 %. При дальнейшем увеличении флюенса до $3.7 \cdot 10^{17}$ см⁻² (длительность облучения 5 мин) сплав продолжает разупрочняться: предел прочности достигает значения 392 МПа, предел текучести – 264 МПа, а относительное удлинение – 13.7 %.

Таблица 1. Механические свойства сплава 1424 в исходном состоянии и после облучения в различных режимах.

| № обр. | Механические свойства | | |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|--------------|
| | σ_b , МПа | $\sigma_{0.2}$, МПа | δ , % |
| Исходный, без облучения | 514 | 351 | 4.7 |
| 1 | 471 | 414 | 6.2 |
| 2 | 425 | 354 | 11.5 |
| 3 | 392 | 264 | 13.7 |
| 4 | 389 | 181 | 20.8 |
| 5 | 391 | 181 | 17.8 |

Максимальное разупрочнение в сочетании с максимальным относительным удлинением имеет место при облучении флюенсом $\Phi = 4.5 \cdot 10^{17}$ см⁻² (время облучения составляет 6 мин): $\sigma_b = 389$ МПа, $\sigma_{0.2} = 181$ МПа, $\delta = 20.8$ %, при этом снижается лишь предел текучести (по сравнению с облучением предыдущим флюенсом), предел же прочности более практически не изменяется и составляет 389 МПа.

Увеличение плотности ионного тока в 2 раза до 400 мкА/см² позволило сократить время облучения до 120 с (2 мин), что, несмотря на более низкое значение флюенса: $3 \cdot 10^{17}$ см⁻², обеспечивает близкий уровень разупрочнения: $\sigma_b = 390$ МПа, $\sigma_{0.2} = 181$ МПа, $\delta = 17.8$ %. Достигаемый в результате кратковременного облучения уровень свойств сплава соответствуют регламентированным значениям ($\sigma_b = 370$ МПа, $\sigma_{0.2} = 220$ МПа, $\delta = 15-18$ %), гарантирующим возможность его холодной прокатки.

С помощью металлографического анализа установлено, что для микроструктуры сплава 1424 в исходном холоднотемпературном состоянии характерна строчечная структура, указывающая на наличие вытянутых тонких зерен. После облучения в оптимальном режиме регистрируется уширение деформационных полос, а также формирование в отдельных участках как равноосных, так и вытянутых зерен внутри исходных, образующих цепочки, параллельные поверхности листа. Это свидетельствует о том, что *под действием* облучения в сплаве протекают процессы *рекристаллизации*.

Следует отметить, что структурные изменения в сплаве 1424 под воздействием облучения ионами Ag⁺ с энергией 40 кэВ при плотностях ионного тока 200 и 400 мкА/см² и флюенсах $3 \cdot 10^{17}$ см⁻² и более, происходят *по всей толщине* образца. Такой вывод сделан на основе анализа микроструктуры облученных образцов в *поперечном сечении с облученной и необлученной* сторон

образцов, а также в их центральной части. Микроструктура достаточно *однородна* по толщине.

С помощью электронно-микроскопических исследований также было установлено, что при поверхностном облучении ионами Ag⁺ ($E = 40$ кэВ, $j = 200$ и 400 мкА/см², диапазон флюенсов: $\Phi = (3-4.5) \cdot 10^{17}$ см⁻²) во всем объеме образцов холоднотемпературного сплава 1424 толщиной 7.3 мм протекают процессы *рекристаллизации*, проявляющиеся в зависимости от режима облучения либо в уширении деформационных полос, либо в формировании равноосной зеренной структуры с размером зерен 2-6 мкм (рис. 1).

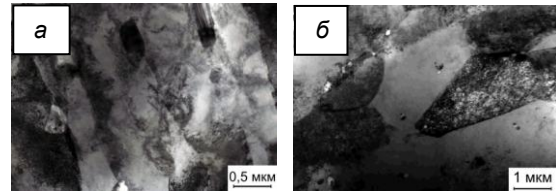


Рис. 1. Результаты электронно-микроскопического исследования микроструктуры сплава 1424 после холодной деформации (а) и после облучения ионами аргона в режиме: $E = 40$ кэВ, $j = 400$ мкА/см², $\Phi = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻² (б); центральная часть образца.

Кроме того, под действием облучения снижается *плотность зернограницных выделений*, а также *измельчаются интерметаллиды* Al₆Mn. Все это приводит к увеличению пластичности сплава. При облучении происходит также образование мелких частиц метастабильной δ' -фазы (Al₃Li) диаметром $\sim 10-15$ нм, но плотность их распределения настолько мала, что не влияет на возможность дальнейшей холодной прокатки сплава на 20-30 % (в отличие от высокой плотности этой фазы после проведения печного отжига, не обеспечивающего восстановление пластичности сплава 1424).

Таким образом, установлено, что облучение холоднотемпературного сплава 1424 ионами Ag⁺ энергией 40 кэВ при флюенсах $3 \cdot 10^{17}$ см⁻² и более обеспечивает протекание в нем процессов *рекристаллизации*, снижения размера и плотности зернограницных выделений и измельчения интерметаллидов кристаллизационного происхождения во всем объеме образцов толщиной 7.3 мм. Это приводит к существенному разупрочнению сплава.

Полученный в результате кратковременного облучения сплава пучками ускоренных ионов *уровень свойств* соответствует *регламентированному уровню*, при котором сплав может быть подвергнут холодной прокатке. При этом время облучения значительно меньше длительности разупрочняющего отжига (1-2 ч) и составляет всего лишь 2-5 мин. Следует отметить, что в ходе облучения осуществляется кратковременный непрерывный разогрев образцов ионным пучком до 450°C без выдержки при этой температуре (см. рис. 2б).

Эксперименты по нагреву холоднотемпературных образцов сплава 1424 в муфельной печи (при точном воспроизведении режима нагрева таких же образцов ионным пучком) показали, что кратковременный термический отжиг не

приводит к каким-либо существенным изменениям структуры холоднокатанных образцов сплава 1424 (рис. 2).

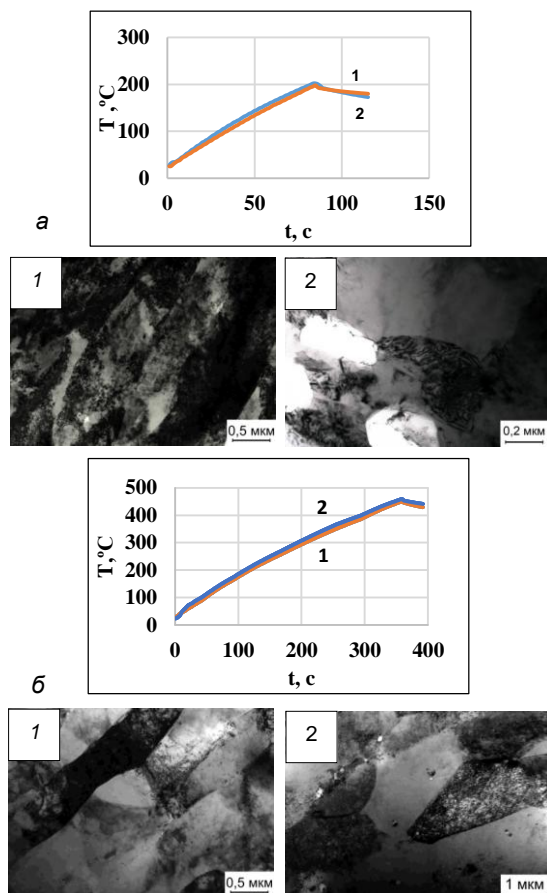


Рис. 2. Сравнение результатов печного и радиационного отжига образцов холоднокатанного сплава 1424 при практически полном совпадении теплового режима обработки (кривых $T(t)$): а, б – нагрев образцов сплава 1424 до различных температур (в печи 1 и ионным пучком 2). Микроструктура: $T_{\text{max}}=200^\circ\text{C}$: а(1) – полосы скольжения (нагрев в печи), а(2) – субзернистая структура (обработка ионным пучком); $T_{\text{max}}=450^\circ\text{C}$: б(1) – полосы скольжения (нагрев в печи), б(2) – рекристаллизованная структура (обработка ионным пучком).

Эти данные свидетельствуют о решающей роли радиационно-динамического воздействия [3]

пучков ионов на исследуемый сплав.

На основе результатов проведенных исследований в работе была выполнена холодная прокатка листов сплава 1424 с использованием ионно-лучевой обработки вместо трудоемких технологических операций выдержки в селитровой ванне (аналогичных нагреву под закалку). На рис. 3 показан исходный образец толщиной 7.3 мм и образцы, подвергнутые холодной прокатке после кратковременных, в течение нескольких десятков секунд, разупрочняющих радиационных отжигов; толщина образцов: 1 – 2.4 мм; 2 – 1.6 мм; 3 и 4 – 1.2 мм.

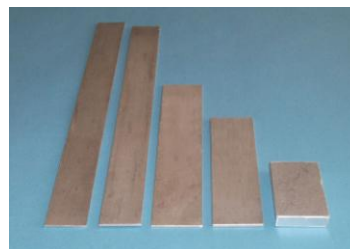


Рис. 3. Результаты холодной прокатки образца толщиной 7.3 мм сплава 1424 (Al-Mg-Li-Zn) до толщины 1.2 мм с промежуточными радиационными отжигами.

Заключение

Установлено, что облучение ионами Ar^+ с энергией 40 кэВ холоднотермометрированного сплава 1424 (дозами $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и более) обеспечивает протекание процессов рекристаллизации во всем объеме образцов толщиной 7.3 мм. Полученный в результате кратковременного облучения уровень свойств соответствует регламентированному уровню, при котором сплав может быть подвергнут холодной прокатке. При этом время облучения значительно меньше длительности разупрочняющего отжига (1-2 ч) и не превышает нескольких минут.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 14-08-01049_A).

Список литературы

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2001. 416 с.
2. Гаврилов Н.В., Никулин С.П., Радковский Г.В. // ПТЭ. 1996. № 1. С. 93-98.
3. Овчинников В.В. // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 991-1001.

PLASTICITY RESTORATION OF THE 1424 ALLOY (Al-Mg-Li-Zn) UNDER THE ACTION OF ACCELERATED ION BEAMS

V.V. Ovchinnikov¹, S.M. Mozarovskiy¹, N.V. Gushchina¹, F.F. Makhinko¹,
L.I. Kaigorodova², N.I. Kolobnev³, L.B. Hohlatova³

¹Institute of Electrophysics, UB RAS, 106, Amundsena St., Yekaterinburg, 620016, Russia, viae05@rambler.ru

²Institute of Metal Physics, UB RAS, 18, S. Kovalevsky St., Yekaterinburg, 620219, Russia

³FSUE «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials»
17, Radio St., Moscow, 105005, Russia

The possibility of radiation annealing was experimentally proved using cold-worked bars to 7.3 mm thick and made of hard-to-thermally-annealed 1424 alloy of the Al-Mg-Li-Zn system irradiated from one side with beams of accelerated Ar^+ ions (at an average projective range of penetrating ions of only a few tens of nanometers). The ranges of ion energy, fluence, and ion current density were established, within which the necessary technical requirements to the properties that are necessary for roll rolling of aluminum semi-finished products prepared from the 1424 alloy are met. Radiation annealing provides a high rate of the process and the high uniformity of the structure and properties of the metal.

ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ, СОСТАВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА МЕДИ, ПОКРЫТЫХ ПЛЕНКОЙ СЕРЕБРА

С.Т. Пашаян

Институт физических исследований НАН Армении,
Аштарак-2, 0203, Армения, svetlana1207@yahoo.com

Исследовано влияние излучения лазера на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG:Nd³⁺) на свойства монокристаллов оксида меди (CuO), покрытых пленкой серебра (Ag). Установлено, что лазерное излучение изменяет микроструктуру поверхности и элементный состав исследуемых образцов. Увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к изменению сопротивления уже при комнатной температуре и значительному росту энергии активации проводимости. Модификация свойств оксидов меди под воздействием лазерного излучения может быть использована для улучшения характеристик различных устройств на их основе.

Введение

В современной науке и технике большой интерес представляет разработка новых структурно модифицированных материалов и исследование их свойств. Для модификации поверхности используются различные способы воздействия: электрохимическое травление [1], нейтронное [2], электронное и ионное облучение [3]. Лазерная обработка поверхности материалов является эффективным методом получения микро- и наноструктурированных материалов в поверхностном слое. В работе [4] наблюдалось изменение электрофизических свойств системы SiO₂/Si под действием лазерного излучения наносекундного диапазона. Авторами работ [5-6] выявлены особенности модификации морфологии, структуры и состава наноразмерных частиц оксидов меди в результате воздействия импульсного лазерного излучения. Изменение морфологии поверхности и химического состава некоторых оксидных кристаллов под действием лазерного излучения УФ диапазона обнаружено в [7]. В последние годы нами проводилось исследование влияния лазерного излучения на микроструктуру поверхности, элементный состав и электропроводящие свойства керамики CuO [8-11]. Цель настоящей работы заключается в изучении возможности лазерной модификации поверхности, состава и электрических свойств монокристаллов CuO, покрытых пленкой серебра.

Методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовались монокристаллические образцы оксида меди, полученные разными способами: из газовой фазы (образец № 1) и из раствора в расплаве (образец № 2). На естественные грани этих образцов методом термического испарения в вакууме $6 \cdot 10^{-5}$ Торр наносилась пленка серебра толщиной ~ 620 нм, которая делилась на 4 области, к каждой из которых прикреплялись контакты. Образцы закреплялись эпоксидным клеем в углублении подложки из гетинакса. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ измерялась четырехзондовым способом, а лазерная обработка осуществлялась YAG:Nd³⁺-лазером с длиной волны 1.06 мкм. Параметры лазерного излучения для образца 1 составляли: плотность энергии $F = 1.9$ Дж/см² и длительность импульса 30 нс. Обра-

зец № 2 подвергался обработке сканированием поверхности кристалла лазерным пучком с плотностью энергии излучения $F = 30$ Дж/см² и длительностью импульса $\tau = 250 \cdot 10^{-6}$ мкс. Для изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением электронного микроскопа VEGA TS5130MM. Рентгеновский микроанализ состава образцов производился с использованием микроаналитической системы INCA Energy 300 методом ЭДХ. Все измерения проводились до и после лазерного воздействия на образцы. Далее в тексте образцы, подвергнутые лазерному воздействию, обозначены соответственно 1' и 2'.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые монокристаллы имели гладкую поверхность, но с некоторыми дефектами. Лазерная обработка их производилась на гладких участках поверхности. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности образцов после лазерного воздействия.

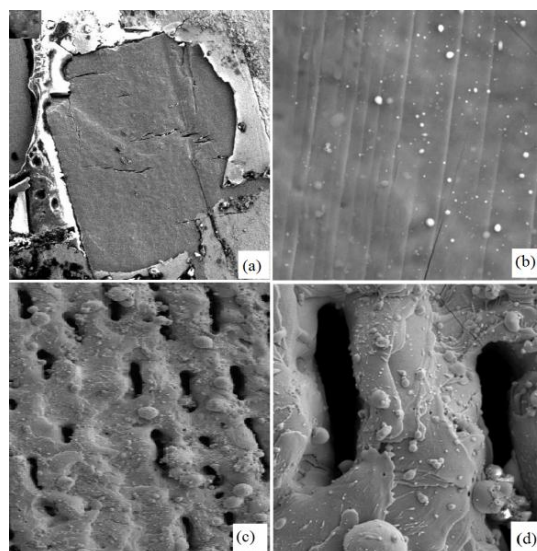


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов 1' и 2' CuO/Ag после лазерного воздействия: (а) – общий вид; Увеличение: (b) – 5000х, (c) – 300х, (d) – 1000х.

Из рисунка видно, что в результате лазерной обработки произошло испарение пленки серебра с поверхности образца 1' (рис. 1а), а в отдельных областях поверхности (рис. 1b) видны светлые сферические частички микронных размеров. Это, скорее всего, застывшие капельки расплавленной металлической пленки Ag. Морфология поверхности образца 2', подвергнутого воздействию излучения с большей плотностью энергии ($F=30$ Дж/см²), сильно отличается. На рис. 1с и 1d отчетливо видны бороздки, образовавшиеся при сканировании поверхности лазерным пучком. По данным СЭМ их ширина составляет примерно 30 мкм, а расстояния между ними ~50 мкм. Поверхность оплавлена, и на ней нет сферических частичек, которые можно принять за металлические включения.

Состав исследуемых монокристаллов до нанесения пленки серебра и до лазерной обработки близок к стехиометрическому. Это подтверждается данными рентгеновского микроанализа по содержанию элементов в образцах до и после лазерного облучения, приведенными в таблице 1. По этим данным рассчитывалась величина отношения Cu/O. Анализ проводился в различных областях образцов. Как видно, величина отношения Cu/O для образцов 1 и 2 до лазерной обработки варьируется в пределах 0.9–0.997. Для образца 1', который подвергался воздействию излучения с меньшей плотностью энергии, это отношение практически не меняется.

Однако лазерная обработка под действием излучения с большей плотностью энергии приводит к значительному увеличению отношения Cu/O (от 1.28 до 2.06). Об этом свидетельствуют данные по элементному составу образца 2', в котором после лазерной обработки обнаруживаются атомы серебра в значительном количестве. Как известно, при высоких температурах оксид меди теряет кислород [11]. Таким образом, увеличение отношения Cu/O может происходить в результате теплового воздействия лазерного излучения.

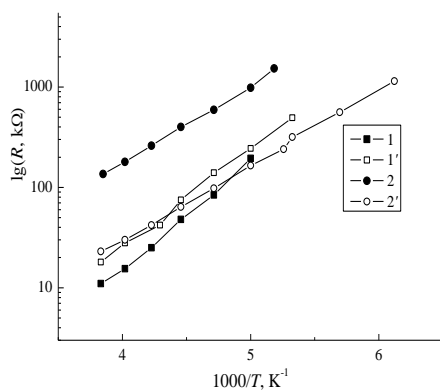


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления образцов CuO/Ag. Номера графиков соответствуют номерам образцов.

Исследование температурной зависимости сопротивления $R(T)$ проводилось четырехзондовым методом в интервале температур 77–300 К.

Для этого образцы, находящиеся в герметичной вставке, охлаждались постепенным погружением в сосуд Дьюара с жидким азотом. У всех образцов наблюдался полупроводниковый ход зависимости $R(T)$. На рис. 2 представлены графики зависимости сопротивления от обратной температуры в логарифмической шкале.

Таблица 1. Содержание элементов в образцах CuO/Ag

| Область образца/ анализируемая область, мкм ² | O, ат% | Cu, ат% | Ag, ат% | Cu/O |
|--|--------|---------|---------|-------|
| Образец 1 | | | | |
| Край образца/ 140 x140 | 52.02 | 47.98 | - | 0.92 |
| Центр образца/ 5 x5 | 52.59 | 47.41 | - | 0.9 |
| Образец 1' | | | | |
| Центр образца/ 140 x140 | 49.38 | 50.62 | | 1.025 |
| Центр образца / 5 x5 | 49.8 | 50.2 | | 1.01 |
| Край образца/ 5 x5 | 50.88 | 48.05 | 1.06 | 0.95 |
| Центр образца/ 5 x5 | 49.14 | 50.86 | | 1.035 |
| Край образца/ 5 x5 | 50.16 | 49.44 | 0.41 | 0.99 |
| Образец 2 | | | | |
| Край образца/ 140 x140 | 50.07 | 49.93 | - | 0.997 |
| Центр образца/ 140 x140 | 51.44 | 48.56 | - | 0.94 |
| Край образца/ 5 x5 | 51.47 | 48.53 | - | 0.94 |
| Центр образца/ 5 x5 | 51.2 | 48.8 | - | 0.95 |
| Край образца/ 5 x5 | 51.85 | 48.15 | - | 0.93 |
| Образец 2' | | | | |
| Край образца / 5x5 | 37.91 | 61.16 | 0.93 | 1.61 |
| Край образца 2/ 5x5 | 32.17 | 66.37 | 1.46 | 2.06 |
| Край образца 3/ 5x5 | 34.84 | 63.72 | 1.43 | 1.83 |
| Центр образца/ 5 x5 | 38.07 | 60.81 | 1.12 | 1.58 |
| Центр образца/ 5 x5 | 41.44 | 57.53 | 1.02 | 1.39 |
| Центр образца/ 5 x5 | 43.26 | 55.22 | 1.52 | 1.28 |
| Центр образца/ 5 x5 | 39.17 | 59.75 | 1.09 | 1.53 |

По графикам рассчитывалась энергия активации проводимости образцов. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия активации образцов CuO до и после лазерного облучения

| № образца | F , Дж/см ² | W , эВ | δW , эВ | ΔW , эВ |
|-----------|--------------------------|----------|-----------------|-----------------|
| 1 | - | 0.38 | 0.0082 | 0.02 |
| 1' | 1.9 | 0.40 | 0.0057 | |
| 2 | - | 0.22 | 0.0027 | 0.11 |
| 2' | 30 | 0.33 | 0.0079 | |

В таблице приводятся также данные по средней статистической ошибке δW , плотность энергии лазерного излучения и разность значений энергии активации до и после лазерной обработки ΔW . Сопоставление графиков зависимости $R(T)$ и данных таблицы 2 показывает, что сопротивление образцов 1 и 1' при комнатной температуре почти не изменяется под влиянием лазерного излучения с малой плотностью энергии. Разность значений энергии активации проводимости этих же образцов до и после лазерного облучения совсем незначительна ($\Delta W = 0.2$ эВ). Полученные данные для образцов 2 и 2' приводят к выводу о том, что под воздействием лазерного излучения с большой плотностью энергии оба эти параметра существенно изменяются: наблюдается уменьшение сопротивления при комнатной температуре и увеличение энергии активации ($\Delta W = 0.11$ эВ).

Заключение

На основе полученных результатов выявлено, что лазерное излучение приводит к изменениям в поверхностном слое монокристаллов CuO. Под влиянием лазерного излучения пленка серебра, которой были покрыты образцы, испаряется и атомы серебра внедряются в состав кристаллов.

С увеличением плотности энергии лазерного излучения наблюдалось уменьшение сопротивления при комнатной температуре и увеличение энергии активации проводимости ($\Delta W = 0.11$ эВ). Таким образом, лазерная обработка является достаточно простым способом обогащения монокристаллов CuO примесями различных металлов и позволяет варьировать в широких пределах элементный состав и энергию активации проводимости оксидов меди.

Автор выражает благодарность В.Т. Татояну и В.С. Кузаныану за помощь в эксперименте, а также А.С. Кузаныану – за полезные советы.

Список литературы

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surface science reports. 2000. V. 38. P.1.
2. Singh B.N., Leffers T. and Horsewell A. // II Philos. Mag. A. 1986. V. 53. P. 233.
3. Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А., Арбузов В.А., Наумов С.В., Самохвалов А. А. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 376.
4. Скворцов А.М., Халецкий П.А., Хуинь К.Т. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2013. № 1. С. 83.
5. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. // ЖПС. 2008. Т. 75. С. 372.
6. Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. // Рос. хим. ж. 2014. LVII.
7. Kuzanyan A.S., Badalyan G.R., Kuzanyan V.S., Nikogosyan V.R., Pilosyan S.Kh., Nesterov V.M. // Quantum Electronics. 2011. V. 41. С. 619.
8. Kuzanyan A.S., Pashayan S.T., Tatoyan V.T. et al. // Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser. 2012. Т. 15. С. 161.
9. Кузаныан А.С., Пашаян С.Т., Татоян В.Т. // Изв. НАН РА, Физика. - 2014. - 49. - С.28.
10. Кузаныан А.С., Пашаян С.Т., Кузаныан В.С., Татоян В.Т. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 641.
11. Пашаян С.Т., Кузаныан А.С. // Изв. РАН. Физика. 2015. Т. 50. С. 251.

LASER MODIFICATION OF THE SURFACE, COMPOSITION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF COPPER OXIDE, COATED WITH SILVER FILM

Svetlana Pashayan

Institute for Physical research NAS of Armenia, Ashtarak-2, 0203, Republic of Armenia
svetlana1207@yahoo.com

Laser surface treatment of materials is an effective method to obtain micro- and nanostructured materials on the surface layer. In this paper we investigate the possibility of modification of the properties of copper oxides (CuO) single crystals, covered with silver film under the influence of laser radiation. For the experiment single crystals samples of copper oxide were used, obtained by different ways: from the gas phase and from the solution in the melt. Silver films with thickness of ~ 620 nm were deposited on the natural verge of the samples by thermal evaporation in a vacuum $6 \cdot 10^{-5}$ Torr. The temperature dependence of the resistance $R(T)$ was measured by the four-probe method in the temperature range of 77-300 K in nitrogen atmosphere. The laser treatment carried out by 1.06 μm YAG: Nd³⁺ laser. Laser parameters for sample 1 were: the energy density $F = 1.9$ J/cm² and a pulse duration of 30 ns. The crystal surface of sample 2 was treated by laser beam scanning with energy density $F = 30$ J/cm² and pulse duration $\tau = 250 \times 10^{-6}$ μs . The surface morphology of the samples was investigated by the scanning electron microscope VEGA TS5130MM. The X-ray microanalysis of the composition of the samples was performed using INCA Energy 300 microanalysis system by EDX method. All measurements were performed before and after laser exposure.

Laser treatment carried out on the smooth surface areas of crystals. It has been found that the laser radiation alters the microstructure of the surface and the elemental composition of the samples. Laser processing by irradiation with higher energy density leads to significant increase in the ratio of copper and oxygen (Cu/O). The temperature dependences of all samples exhibited semiconducting behavior. The activation energy of conductivity of the samples was calculated and results are presented in Table 2. The increase of the energy density of the laser radiation causes change in resistance at room temperature and a significant increase in the activation energy of conductivity ($\Delta W = 0.11$ eV).

Obtained results revealed that the laser radiation leads to changes in the surface layer of CuO single crystals. Under the laser radiation influence, silver film, which was used for samples coating, evaporated and the atoms are injected into the crystal. Thus, the laser processing is sufficiently simple method to enrich CuO single crystals of various metals and impurities and allows widely vary the change of elemental composition and activation energy of conductivity of copper oxides.

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический, 2/3, Томск, 634055, Россия,
elizmarkova@yahoo.com, tad514@sibmail

Были выполнены испытания силумина с модифицированным импульсным электронным пучком поверхностным слоем на износостойкость, растяжение и изгиб; проведены исследования микроструктуры поверхностей разрушения; выявлены структурные элементы, ответственные за разрушение силумина. Предложен способ влияния модификации тонкого поверхностного слоя на упругие и пластические свойства образца в целом, выявлена связь структуры и свойств модифицированных поверхностей с параметрами воздействия.

Введение

Сплавы на основе алюминия с добавками кремния (силумины), обладающие приемлемым уровнем физико-механических и коррозионных характеристик, нашли широкое применение в промышленности [1, 2]. Структура силуминов включает в себя эвтектику, дендриты α - твёрдого раствора, небольшое количество первичных кристаллов кремния и интерметаллидов [1, 2]. Небольшие, округлые, равномерно распределенные частицы кремния приводят к высокой пластичности и относительно высокой прочности; в то время как граненные игольчатые кристаллы существенно снижают пластичность, сопротивление усталости и износу. Измельчение и сфероидизация кристаллов кремния в эвтектике приводит к повышению на 30 – 40% предела прочности и в 2 – 3 раза относительного удлинения [1, 2]. В случае полной сфероидизации кремниевой фазы наилучшая структура, обеспечивающая оптимальный комплекс различных свойств, достигается у эвтектических силуминов, так как включения кремния в них распределены более равномерно [1, 2]. Применение низкоэнергетических электронных пучков, способных формировать в тонком поверхностном слое наноразмерную многофазную структуру, приводит к существенному торможению процесса трещинообразования,кратно снижается степень шероховатости поверхности, удаляется большинство поверхностных дефектов, также способных служить источниками трещин.

Цель работы – выявление влияния модифицирования структуры тонкого приповерхностного слоя силумина эвтектоидного состава высокоинтенсивным электронным пучком на физико-механические, пластические и упругие свойства материалов.

Материал и методика исследования

Материалом исследования являлся силумин (состояние, полученное методом литья в кокиль) состава: 12.49 % Si, 2.36 % Mg, 0.6 % Cu, 0.35 % Ni, 0.3 % Fe, ост. Al, (в ат. %). Образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной 5 мм подвергали обработке импульсным электронным пучком на установке «SOLO» (Институт сильноточной электроники СО РАН). Параметры электронно-пучковой обработки: энергия электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (10^4 – 10^6) Дж/см², длительность импульса пучка электронов 150 мкс. Облучение проводили в однопольном режиме в среде аргона при давлении газа ~0.02 Па. Импульсный режим работы источника электронов позволял проводить охлаждение материала от температуры плавления до комнатной со скоростями (10^4 – 10^6) К/с вследствие теплоотвода в основной объем интегрально холодного образца.

Фазовый состав и структуру силумина анализировали методами рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4, фокусировка Брегга-Брентано), оптической (NEOFOT-32), сканирующей (SEM-515 Philips) и просвечивающей электронной (JEM-2100) микроскопии. Механические свойства силумина характеризовали твердостью (метод Виккерса, прибор ПМТ-3, нанотвердомер “Nanotest - 100”), пластичностью, пределами прочности на изгиб и на растяжение (Instron-3369).

Структура исходных образцов силумина представлена твердым раствором на основе алюминия, содержащего кремний и другие легирующие элементы, выделений интерметаллидных фаз ($Al_8Si_6Mg_3Fe$; Al_7Cu_4Ni) и кремния, окруженных эвтектикой, в состав которой входят атомы алюминия, кремния, меди и никеля. Структура исходного силумина является грубой и неоднородной, с крупными включениями кремния. Размер включений кремния, имеющих форму пластин, изменяется в пределах от единиц до нескольких десятков микрон (рис. 1).

Результаты исследования и их обсуждение

Воздействие высокоэнергетического потока электронов на поверхность образца силумина приводит к плавлению поверхностного слоя, перемешиванию элементов в расплаве за счет конвекции и последующей кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения с образованием структуры дендритной или ячеистой кристаллизации (рис. 2), размер кристаллитов которой определяется величиной плотности энергии пучка электронов. Толщина модифицированного, в результате плавления алюминия, поверхностного слоя при указанном режиме облучения достигает ≈ 50 мкм.

Многократное диспергирование структуры силумина и растворение крупных включений крем-

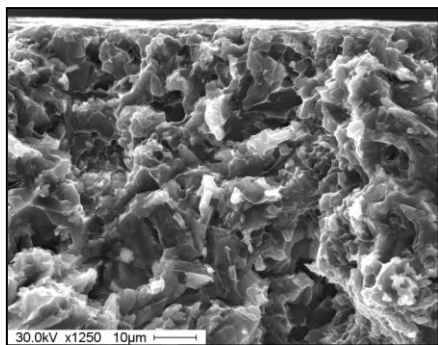


Рис. 1. Структура поперечного излома силумина до обработки импульсным электронным пучком

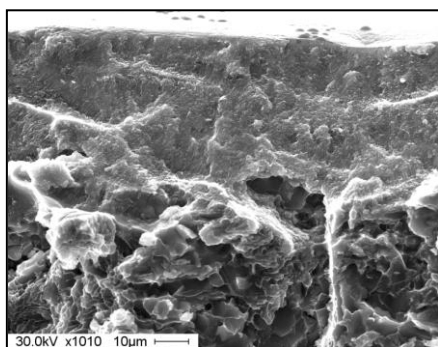


Рис. 2. Структура поперечного излома силумина после обработки импульсным электронным пучком по режиму: 25 Дж/см², 150 мкс, 1 имп.

ния и интерметаллидных фаз приводят к росту предела прочности на изгиб (в ~ 1.2 раза) и на растяжение (в ~ 1.4 раза), увеличению пластичности на изгиб (в ~ 1.2 раза) и при растяжении (в ~ 1.8 раза).

Встречая на своем пути препятствие, трещина может остановиться, изменить направление, разветвиться и т.п. В некоторых случаях на конце трещины может возникнуть пластическая деформация, замедляющая процесс разрушения и, в конечном счете, способствующая росту ударной вязкости и трещиностойкости.

Измерения профиля нанотвердости (нагрузка на индентор 25 мН) выявили, что максимального

значения (~ 5.0 ГПа) твердость силумина достигает в тонком (~ 3 мкм) поверхностном слое и в протяженном слое, расположенном на глубине (25-35) мкм. В исходном состоянии микротвердость силумина составляет ~ 1.3 ГПа, то есть электронно-пучковая обработка силумина приводит к увеличению его твердости в ~ 3.5 раза.

Модуль Юнга силумина в подповерхностном слое достигает значений 95-105 ГПа, в то время как в исходном состоянии составляет ~ 70 ГПа. Таким образом, обработка электронным пучком позволяет увеличить модуль Юнга силумина в ~ 1.4 раза. Ранее изменение модуля Юнга силумина было выявлено в [3], что связано, по мнению авторов работы, с изменением концентрации кремния в твердом растворе на основе алюминия в процессе кристаллизации расплава при центрифугировании. При традиционных способах обработки модуль Юнга практически не изменяется [3].

Заключение

Установлено, что облучение образцов силумина высокоинтенсивными электронными пучками приводит к диспергированию структуры поверхностного слоя вплоть до наноструктурного состояния, увеличению микротвердости поверхностного слоя (по отношению к сердцевине) в ~ 3.5 раза и модуля Юнга в ~ 1.4 раза, увеличению предела прочности и пластичности на изгиб в ~ 1.2 раза, на растяжение в ~ 1.4 раза и ~ 1.8 раза, соответственно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-98084 - р_сибирь_a.

Список литературы

1. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. // Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. М.: МИСИС, 2007. 283 с.
2. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
3. Волков М.П., Гурин В.Н., Никоноров С.П. и др. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 886-892.

HARDENING OF THE SURFACE LAYER OF SILUMIN BY ELECTRON BEAM

Elizaveta Petrikova, Anton Teresov
Institute of High Current Electronics SB RAS,
 2/3 Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, elizmarkova@yahoo.com

Wear tests, tensile and deflection tests of silumin with a modified by a pulsed electron beam surface layer have been carried out; investigations of the microstructure of fracture surfaces have been conducted; the structural elements responsible for the destruction of silumin have been revealed. A method of influence a modified thin surface layer on the elastic and plastic properties of the sample as a whole have been suggested, connection the structure and properties of the modified surfaces with exposure parameters have been detected.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ СФЕРОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ФОРМИРОВАНИЕ НАНОФАЗ В ПОКРЫТИИ $AlN-TiB_2-TiSi_2$ ПОСЛЕ ОТЖИГА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

А.Д. Погребняк¹⁾, А.А. Демьяненко¹⁾, Е.В. Смирнова¹⁾, Yu. Takeda²⁾,
Н. Amekura²⁾, К. Oyoshi²⁾, О.В. Соболев³⁾, Б.П. Жолпыбеков⁴⁾

¹⁾Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40007, Украина,

alexpr@i.ua, artem.demyanenko@gmail.com, smyrnova_katerina@ukr.net

²⁾National Institute for Material Science,

305-003 Tsukuba, Japan, *takeda.yoshihiko@nims.go.jp,*

amekura.hiroshi@nims.go.jp, oyoshi.keiji@nims.go.jp

³⁾Национальный технический университет ХПИ,

ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61000, Украина, *sool@kpi.kharkov.ua*

⁴⁾Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
ул. А.К. Протожанова, 69, Усть-Каменогорск, 070004, Казахстан

В работе использовали пучок отрицательных ионов Au^- и высокотемпературный отжиг для рекристаллизации структуры рентгеноаморфного $AlN-TiB_2-TiSi_2$, имеющего характерные размеры областей ближнего упорядочения 0.8-1 нм. В результате высокотемпературного отжига и последующей ионной имплантации близко к поверхностному слою образуется три характерных зоны. Первая с ионно-легированным слоем золота Au , на глубине 0-40 нм, с межплоскостным расстоянием 0.244 нм, 0.210 нм соответствует некоторому увеличенному межплоскостному расстоянию плоскостей решеток золота (111) и (200) соответственно. Вторая с аморфноподобным структурным состоянием, с характерным галообразным типом микродифракции, на глубине 40-100 нм от поверхности. Третья с кристаллическим структурным состоянием, в этой зоне обнаружена неоднородная фаза на глубине 100-130 нм. Прямые измерения TEM, HRTEM, XRD и SEM с микроанализом показали, что термический отжиг при 1300°C на воздухе приводит к образованию наноразмерных фаз 10-15 нм из AlN , AlB_2 , Al_2O_3 и TiO_2 , а ионная имплантация отрицательных ионов Au^- приводит к фрагментации (уменьшению) размеров нанозерен до 2-5 нм с образованием нанокристаллитов из Au шаровой формы размером в несколько нм и формированию аморфной оксидной пленки в глубине (приповерхностном слое) покрытия за счет баллистического ионного перемешивания и каскадов столкновений.

Введение

Нанокompозиты представляют новую генерацию материалов благодаря небольшому размеру зерен (≤ 10 нм) и значительной роли граничных областей, окружающих отдельные зерна [1-3]. Нанокompозитные покрытия обладают улучшенными свойствами, а также ведут себя совершенно иным образом по сравнению с обычным материалом (≥ 100 нм размером зерна) [3-7]. Ионная имплантация интенсивными пучками отрицательных ионов с применением соответствующих типов ускорителей позволяет целенаправленно изменять свойства материалов в локальной области [8-12]. Например, легирование диэлектриков (SiO_2) для получения излучения ионами Au и Cu в ультрафиолетовом диапазоне (с помощью люминесценции) [13].

При этом несомненным преимуществом отрицательных ионов является то, что при имплантации их в диэлектрик он не заряжается. С другой стороны, нанокompозиты (или наноматериалы) наряду с высокой твердостью (и одновременно пластичностью) должны обладать высокой стойкостью к термическому окислению. Формирование аморфноподобной структуры в многокомпонентных покрытиях обуславливает высокие функциональные свойства, определяя высокую диффузионную стойкость к внешним воздействиям, из-за отсутствия в аморфноподобной матрице путей легкой диффузии. И естественно, при этом аморфноподобные структуры являются термодинамически метастабильными, и в этой связи важным фактором их структурной перестройки явля-

ется отжиг при высоких температурах. В тоже время имплантация тяжелых ионов в аморфно-нанокристаллическую структуру покрытий с помощью высоких доз до 10^{17} см⁻² ионов мало изучена.

Таким образом, целью данной работы является изучение процессов, происходящих в микроструктуре аморфноподобных и нанокompозитных покрытий на основе $AlN-TiB_2-TiSi_2$, в результате высокотемпературного отжига до 1300°C. А также исследования влияния микроструктуры на механические свойства этих покрытий и формирование наноразмерных кластеров шаровой формы из золота в результате ионной имплантации ионов Au^- .

Методы получения и исследования

Покрытия осаждали на полированные образцы Mo и Si методом импульсного магнетронного распыления мишени сложного состава $AlN-TiB_2-TiSi_2$ (30%). Толщина покрытий, состояние границ между основой и покрытием определялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 600 FEG по фрактограммам излома. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности образцов - использовали JEOL-7000F с микроанализом. Структуру и субструктуру покрытий исследовали методом малоуглового рассеяния в CrK_{α} -излучении на дифрактометре RINT – 2500V и проводили съемку под углами 2°, 3°, 10° и 30°. А так же HRTEM на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F в светлом и темном поле (с энергией

электронов до 200 keV).

Отрицательные ионы Au⁻ генерировались специализированным источником с помощью распыления плазмы, стимулируемой цезием NissanHighVoltageCo Ltd. Интенсивный ионный пучок отрицательных ионов ускорялся до 60 кэВ (ток Au⁻ пучка 4 mA).

Результаты и их обсуждение

Топография и фрактограмма излома покрытия AlN-TiB₂-TiSi₂ толщиной около 7 мкм приведены на рис. 1а, б. Видно, что покрытия достаточно однородны с небольшими капельными вкраплениями.

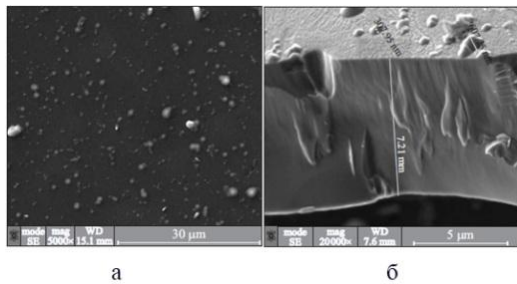


Рис. 1. Топография (а) и фрактограмма излома (б) покрытия AlN-TiB₂-TiSi₂.

В табл. 1 представлены результаты элементного состава покрытий из AlN-TiB₂-TiSi₂ в зависимости от типа обработки

Таблица 1. Элементный состав покрытия AlN-TiB₂-TiSi₂

| Наименов. | Элементы, входящие в состав покрытий AlN-TiB ₂ -TiSi ₂ , at. % | | | | | | |
|---------------|--|-------|-------|------|-------|------|------|
| | B | C | O | N | Al | Si | Ti |
| Исходный | 34.49 | 17.27 | 11.92 | 9.26 | 17.25 | 2.89 | 6.92 |
| Отжиг, 900°C | 38.07 | 12.70 | 13.14 | 8.32 | 18.30 | 2.70 | 6.72 |
| Отжиг, 1300°C | 23.57 | 30.36 | 26.84 | 6.97 | 11.45 | 0.32 | 0.49 |

По результатам, полученным с помощью XRD (рис. 2) следует, что в процессе осаждения формируются покрытия с рентгеноаморфной структурой, что так же подтверждается результатами ТЕМ и HRTEM анализа.

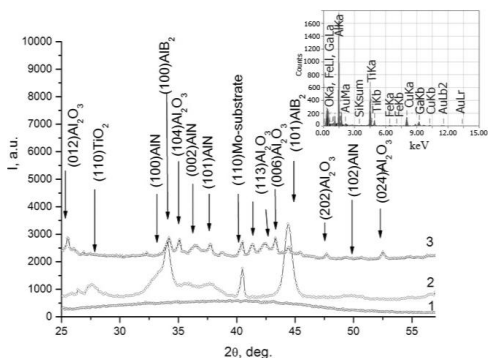


Рис. 2. Участки рентгенограмм покрытий на основе AlN-TiB₂-TiSi₂, в исходном состоянии - кривая 1, после высокотемпературных отжигов при температуре 900°C - кривая 2 и 1300°C — кривая 3.

На рентгенограммах в области углов 2θ ≈ 30-50 град. и 65-75 град. наблюдается гало с макси-

мумом (при отсутствии четко выраженных дифракционных максимумов). Оценка области ближнего порядка упорядочения в покрытиях производится, используя соотношение:

$$R_m \approx 10/\Delta s \quad (1)$$

где s – ширина первой широкоугольной «галобразной» кривой в координатах «интенсивность – вектор рассеяния s» (модуль вектора рассеяния $s = |\vec{s}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$). Показывает, что области упорядочения $R_m \sim 10 \text{ \AA} \sim 1 \text{ nm}$.

Следует отметить, что выражение (1) следует из того, что радиус корреляции (величина области упорядочения) обратно пропорционален s:

$$R_m = 2\pi \exp 3 \cdot z \exp 2/6,25\Delta s \quad (2)$$

где z – индекс максимума. Для первого максимума (z = 1) $R_m \approx 10/\Delta s$.

Отжиг при более высокой температуре (1300°C) приводит к формированию наноразмерных фаз из оксида алюминия Al₂O₃, заметно меньше AlB₂, а также обнаружены в небольших количествах -TiO₂, AlN, и, возможно, SiO₂. Формирование кристаллитов Al₂O₃ и AlB₂ в этом случае обусловлено наибольшей теплотой образования, характерной для этих фаз. Следует отметить, что как при 900°C, так и в случае отжига при 1300°C, поверхность покрытия обеднена боридной фазой. А при ионном облучении Au⁻ (за счет травления-распыления поверхности и меньшей энергии связи), также уменьшается процентное содержание боридов, что проявляется в относительном уменьшении пиков от диборида алюминия. Наблюдается также уменьшение шероховатости, что проявляется в сравнительно низком разбросе фона дифракционного спектра, снятого в скользящей геометрии. Однако вблизи поверхности покрытия образовалась тонкая аморфная пленка из оксидов (рис. 3а, 4б).

На рис. 3 представлены результаты элементного анализа состава в виде карт распределения элементов по сечению образца в элементном контрасте и в светлом поле.

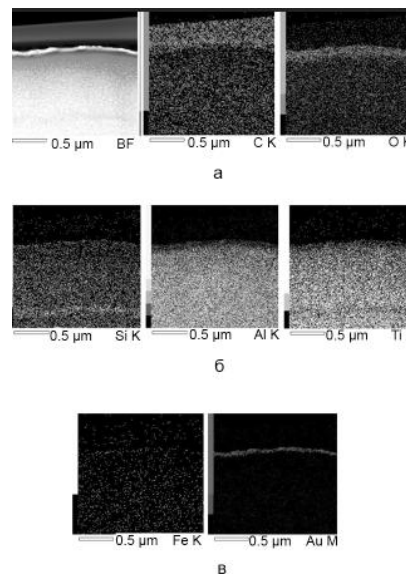


Рис. 3. Результаты элементного анализа: а) B, C, O; б) Si, Al, Ti, в) Fe, Au в виде карт распределения элементов по сечению образца в элементном контрасте.

Из представленных карт видно, что С, Al, Ti, Si, В распределены равномерно, кроме поверхности, кислорода больше вблизи поверхности (на глубине 40-100 нм). Хорошо просматривается след Au, лежащий на глубине покрытия с концентрацией около 0,4 ат.%. По данным, визуализирующим результаты высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (рис. 4а, б) после высокотемпературного отжига и последующей ионной имплантации в покрытие сформировались 3 характерные зоны: близко к поверхности – зона имплантации толщиной около 40 нм, с легированием имплантированным золотом. Установлено, что имплантируемые атомы золота образуют в поверхностном слое кластеры с упорядоченной структурой и размером упорядочения 2–3 нм. Определенные из данных микродифракции межплоскостные расстояния 0,244 и 0,210 нм отвечают несколько увеличенным межплоскостным расстояниям решетки золота для плоскостей (111) и (200), соответственно.

По данным, визуализирующим результаты высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (рис. 4а, б) после высокотемпературного отжига и последующей ионной имплантации в покрытие сформировались 3 характерные зоны: близко к поверхности – зона имплантации толщиной около 40 нм, с легированием имплантированным золотом. Установлено, что имплантируемые атомы золота образуют в поверхностном слое кластеры с упорядоченной структурой и размером упорядочения 2–3 нм. Определенные из данных микродифракции межплоскостные расстояния 0,244 и 0,210 нм отвечают несколько увеличенным межплоскостным расстояниям решетки золота для плоскостей (111) и (200), соответственно.

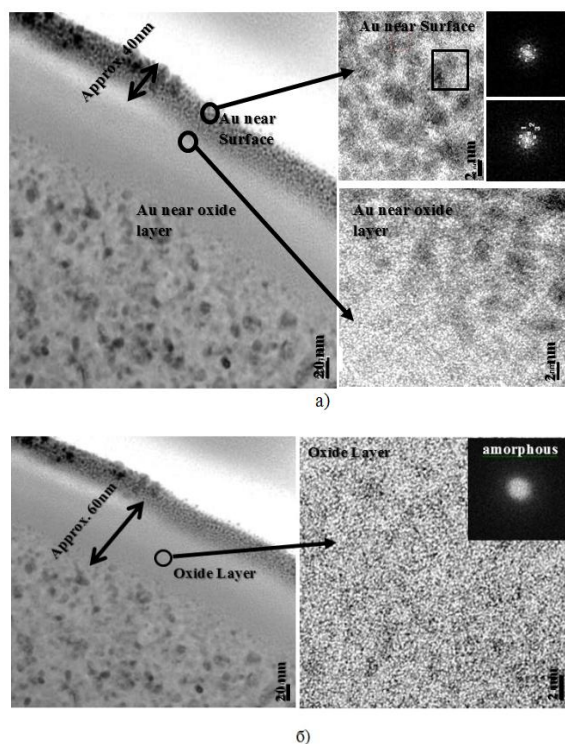


Рис. 4. Результаты TEM и HRTEM анализа с поатомным разрешением выделенных участков с микродифракцией: а) изображение Au около поверхностного слоя; б) изображение оксидного слоя.

Для второй зоны, с толщиной слоя около 60 нм, как показывают результаты высокоразрешающей электронной микроскопии, наблюдается аморфноподобное структурное состояние (рис. 4б), характерное для оксидов, что подтверждает-

ся галообразным видом микродифракции.

Для третьей зоны характерна кристаллическая структура, которая расположена на глубине, превышающей 100 нм. В этой зоне выявляется фазовая неоднородность – на глубине 130-100 нм, т.е. в кристаллических слоях, наиболее близких к поверхности – преобладает состав кристаллитов оксидных фаз TiO_2 и $\alpha-Al_2O_3$, а также фазы AlN.

Заключение

Таким образом, при импульсном магнетронном распылении мишени $AlN-TiB_2-TiSi_2$ происходит формирование однородного с небольшими каплевыми вкраплениями покрытия с аморфноподобной структурой, что является важным фактором обеспечения их функциональных свойств, определяя высокую диффузионную стойкость к внешним воздействиям из-за отсутствия путей легкой диффузии.

В результате высокотемпературного отжига наблюдается формирование наноразмерных фаз из Al_2O_3 , AlB_2 , AlN и TiO_2 . Имплантация ионов Au дозой 10^{17} ион/см² приводит к формированию оксидного (аморфного) подслоя толщиной 60 нм, а в приповерхностном слое формируются нанокластеры из Au шаровой формы.

Список литературы

1. Debi D., Takeda Y., Amekura H. // Appl. Surf. Sc. 2014. V. 310. P. 164-168.
2. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. Benth. Sci. Publ., 2012. 147 с.
3. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. // Phys. Usp. 2009. V. 52. № 1. P. 29-54.
4. Pogrebnjak A.D., Abadias G., Bondar O.V. // Acta Phys. Pol. A. 2014. V. 125. № 6. P. 1284-1287.
5. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 11. P. 1027-1061.
6. Pogrebnjak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M. // Intern. J. of Refr. Met. & Hard Mat. 2015. V. 48. P. 222-228.
7. Pogrebnjak A.D., Yakushenko I.V., Bagdasaryan A.A. // Mat. Chem. & Phys. 2014. V. 147. P. 1079-1091.
8. Погребняк А.Д., Братушка С.Н., Береснев В.М., Levintant-Zayonts N. // Успехи химии. 2013. V. 82. P. 1135-1159.
9. Lavrentiev V.I., Pogrebnjak A.D. // Surf. & Coat. Techn. 1998. V. 99. № 1-2. P. 24-32.
10. Misaelides P., Hatzidimitriou A., Noli F., Pogrebnjak A.D., Tyurin Y.N., Kosionidis, S. // Surf. & Coat. Techn. 2004. V. 180-181. P. 290-296.
11. Pogrebnjak A.D., Proskurovskii D.I. // Phys. Stat. Sol.(A) Appl. Res. 1994. V. 145. № 1. P. 9-49.
12. Pogrebnjak A.D., Ladysev V.S., Pogrebnjak N.A., Michaliov A.D., Shablya V.T., Valyaev A.N., Valyaev A.A., Loboda V.B. // Vacuum. V. 58. № 1. P. 45-52.
13. Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnjak A.D., Postolny B.A. // Science & Techn. of Adv. Mat. 2014. V. 15.ID. 025007.

FORMATION PROCESS OF SPHEROIDAL PARTICLES OF GOLD AND NANOPHASES FORMATION IN ALN-TIB₂-TISI₂ COATINGS AFTER ANNEALING WITH SUBSEQUENT IMPLANTATION

Alexander Pogrebnyak¹⁾, Artem Demianenko¹⁾, Ekaterina Smirnova¹⁾, Yoshihiko Takeda²⁾, Hiroshi Amekura²⁾, Keiji Oyoshi²⁾, Oleg Sobol³⁾, B. R. Jollybekov⁴⁾

¹⁾Sumy State University, str. Rymkogo-korsakova 2, 40007 Sumy, Ukraine, alexp@i.ua, artem.demyanenko@gmail.com, smyrnova_katerina@ukr.net

²⁾National Institute for Material Science, 305-003 Tsukuba, Japan takeda.yoshihiko@nims.go.jp, amekura.hiroshi@nims.go.jp, oyoshi.keiji@nims.go.jp

³⁾National Technical University KPI, str. Frunze 21, 61000 Kharkiv, Ukraine sool@kpi.kharkov.ua

⁴⁾East Kazakhstan State Technical University D. Serikbayeva, str. A. K. Protozanova, 69, 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

Negative ion beam Au- and high-temperature annealing for structure recrystallization of amorphous AlN-TiB₂-TiSi₂ coating with characteristic dimension of the short-range ordering regions 0.8-1 nm was used. As a result of high-temperature annealing and subsequent ion implantation is closest to the surface layer forms 3 characteristic zones. First one with doped implanted gold Au-, in 0-40 nm depth, with interplanar spacing 0.244 nm, 0.210 nm corresponding to some increased interplanar spacing lattice of gold planes (111) and (200) respectively. Second one with amorphous-like structural state that evidence by halo figurative type of microdiffraction, in 40-100 nm depth. Third one with crystalline structural state, in this zone detected inhomogeneous phase, in 100-130 nm depth. Direct measurements by TEM, HRTEM, XRD and SEM with microanalysis showed that annealing at 1300°C in air results to formation of nanoscale 10-15 nm AlN, AlB₂, Al₂O₃ and TiO₂ phases, and the ion implantation causes negative ions to a fragmentation (decrease) Au- ions with nanograin sizes 2-5 nm, and to subsequent nanocrystals formation from Au- "ball" shape with a size of a few nm and to formation of an amorphous oxide film in the depth (surface layer) of the coating due to the ballistic mixing of ions and collision cascades.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

А.Г. Князева, М.В. Чепак-Гизбрехт

Томский политехнический университет,

пр. Ленина 30, ТПУ, ИФВТ, ФВТМ Томск, 634050, Россия, anna-knyazeva@mail, mv2016@mail.ru

В данной работе теоретически исследуется роль термодиффузии в современных процессах термообработки. Получены и исследованы точные и приближенные решения частных задач, характерных для условий поверхностной термообработки. Показано, что термодиффузия приводит к появлению экстремумов на концентрационных кривых в окрестности границы контакта материалов, что аналогично влиянию перекрестных диффузионных потоков.

Введение

В последнее время интерес к термодиффузии возрос с увеличением числа технологических процессов, в которых она может проявляться. Например, к таким технологиям относятся пучково-плазменные технологии, в которых происходит быстрое локальное тепловыделение с последующим остыванием. Имеется ряд экспериментальных работ, в которых говорится о проявлении термодиффузии в вышеуказанных условиях [1, 2]. Тем не менее, направленное изучение условий, при которых проявляется данный эффект, оценка его величины и степени влияния на процесс массопереноса изучены недостаточно. Это связано с тем, что для проведения эксперимента по измерению коэффициента термодиффузии необходимо создание условий, в которых проявляется термодиффузия и отсутствуют (не влияют на измерения) сопутствующие эффекты (например, термоэлектрические, термомеханические), что невозможно в условиях технологического процесса. Ситуация осложняется тем, что для подавляющего большинства твердых растворов, сплавов, справочные данные по коэффициентам Соре и термодиффузии отсутствуют. В данной ситуации на помощь приходит математическое моделирование, которое позволяет изучить роль термодиффузии в процессах термообработки [3].

Основная часть

Из множества способов модификации поверхности для исследования выбрано два принципиально различных: первый – за счет внешних источников легирующих веществ (например, ионная имплантация), второй – диффузия из покрытия, предварительно нанесенного на поверхность и содержащего определенную долю легирующего вещества в твердой или жидкой фазе.

В первом случае нагрев заготовки осуществляется вследствие потерь энергии внедряемыми частицами. Во втором случае диффузионное насыщение легирующим элементом происходит при быстром нагреве поверхности заготовки, например, потоком электронов.

Задача 1

Модель перераспределения легирующих элементов в поверхностном слое сформулирована следующим образом. Подложка состоит из однокомпонентного материала и обрабатывается ионами другого материала. Попадая в подложку, легирующие элементы теряют скорость и энергию, что приводит к появлению объемных источников тепла и массы.

Считаем, что поток ионов распределен вдоль поверхности равномерно, а тепловые потери с боковых сторон отсутствуют, тогда задачу можно считать одномерной.

Математическая постановка такой задачи включает уравнения теплопроводности и диффузии, дополненные слагаемыми, связанными с объемными источниками тепла и массы:

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \omega_q; \\ \frac{\partial Y_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{iT} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \omega_m; \end{aligned}$$

здесь $\omega_q = q\alpha \exp(-\alpha x)$; $\omega_m = m\alpha \exp(-\alpha x)$ – объемные источники тепла и массы, c – теплоемкость, ρ – плотность, λ – теплопроводность, T – температура, Y_i – концентрация легирующего элемента, D_i – коэффициент диффузии, D_{iT} – коэффициент термодиффузии (коэффициент Сорэ), i – номер легирующего компонента. В случае, когда среда бинарная, $i=1$.

При этом на границах образца заданы следующие условия: на обрабатываемой поверхности, а также на бесконечном удалении от нее источники и стоки тепла и легирующих частиц отсутствуют:

$$\begin{aligned} x=0, x \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{iT} \frac{\partial T}{\partial x} \right) &= 0. \end{aligned}$$

В начальный момент времени температура и концентрация легирующего вещества в подложке заданы: $t=0: Y_i = Y_{i0}, T = T_0$.

Данная постановка задачи корректна в предположении, что характерный размер тела можно считать много большим по сравнению с размерами зон прогрева и диффузии, формирующихся за время наблюдения. В общем случае такая задача нелинейная и ее решение возможно только численно. Однако когда в некоторой области изменения температуры и состава параметры допустимо принять постоянными, можно получить точное аналитическое решение задачи с помощью операционного метода. Аналитическое решение представлено в [4].

Анализ результатов

Из анализа результатов задачи 1 найдено, что, чем меньше коэффициент теплопроводности, тем выше температура поверхности и тем меньше область прогрева.

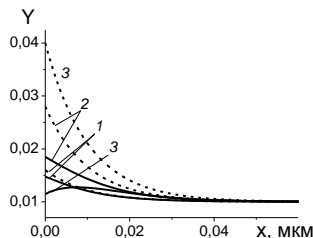


Рис. 1. Распределение углерода в железе в последовательные моменты времени: $t_1 = 1 \cdot 10^{-4}$; $t_1 = 3 \cdot 10^{-4}$; $t_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ с, с учетом эффекта Сорэ $D_{iT} = 2 \cdot 10^{-6}$ см²/(с·К) (сплошные кривые) и без учета эффекта Сорэ (пунктир), $D_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ см²/с [4].

В отсутствие термодиффузионного эффекта распределение легирующего элемента монотонно. В случае, когда проявляется термодиффузия, с течением времени для материала с низкой теплопроводностью на кривой концентраций появляется максимум, а для материала высокой теплопроводностью максимум концентраций выражен слабо. При этом вблизи поверхности появляется область с пониженным содержанием элемента, которая со временем увеличивается. Анализ распределения концентрации легирующего элемента показывают, что чем выше теплопроводность материала матрицы, тем значительнее проявляется термодиффузионный эффект.

Задача 2

Другая задача сформулирована следующим образом. Предполагается, что на образец, предварительно нанесен тонкий слой покрытия толщиной h . Со стороны покрытия вдоль оси x действует поток тепла q_T , равномерно распределенный вдоль поверхности. При условии однородного нагрева поверхности задачу можно считать одномерной. Математическая постановка включает уравнения теплопроводности и диффузии для покрытия ($k=A$) и подложки (индекс $k=B$):

$$\begin{aligned} c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{Tk} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right); \\ \frac{\partial Y_{i,k}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,k} \frac{\partial Y_{i,k}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,kT} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right). \end{aligned}$$

Здесь обозначения теплофизических параметров аналогичны принятым ранее.

В начальный момент времени температура и концентрации элементов в слоях известны: $t=0: T_A = T_B = T_0$; $Y_{i,A} = Y_{0i,A}$; $Y_{i,B} = Y_{0i,B}$.

На границе подложки с окружающей средой задан поток тепла от внешнего источника, массообмен с окружающей средой отсутствует:

$$\begin{aligned} x=0: -\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} &= q_T; \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,A} \frac{\partial Y_{i,A}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,AT} \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) &= 0. \end{aligned}$$

На границе раздела покрытия и подложки предполагаем идеальный контакт, т. е. тепловые и диффузионные потоки на границе равны, температуры одинаковы, а различие между концентрациями связано с разной подвижностью элемента в покрытии и в подложке:

$$x=h: -\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} = q_T; T_A = T_B;$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,A} \frac{\partial Y_{i,A}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,AT} \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) &= \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,B} \frac{\partial Y_{i,B}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,BT} \frac{\partial T_B}{\partial x} \right); \\ Y_{i,A} &= \gamma_i Y_{i,B}. \end{aligned}$$

На бесконечном удалении от зон прогрева и диффузии потоки тепла и массы отсутствуют:

$$x \rightarrow \infty: -\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} = 0;$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,B} \frac{\partial Y_{i,B}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,BT} \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) = 0.$$

Данная задача также решена с помощью операционного метода. Аналитическое решение представлено в [5].

Анализ результатов

Вторая задача отличается от первой тем, что на процесс переноса влияет не только теплопроводность диффузионной среды, но также соотношение между теплопроводностями покрытия и подложки.

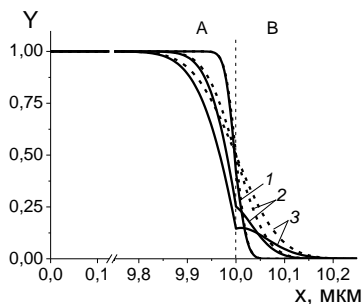


Рис. 2. Распределение кремния в никелиде титана в последовательные моменты времени: $t_1 = 1 \cdot 10^{-6}$; $t_1 = 8 \cdot 10^{-6}$; $t_1 = 16 \cdot 10^{-6}$ с, с учетом эффекта Соре $D_{TA} = 8 \cdot 10^{-12}$; $D_{TA} = 8 \cdot 10^{-9}$ см²/(с·К) (сплошные кривые) и без учета эффекта Соре (пунктир), $D_{1A} = D_{1B} = 1.54 \cdot 10^{-9}$ см²/с [5].

Так, с уменьшением различия между теплопроводностями материалов покрытия и подложки, градиент температуры вблизи зоны их контакта увеличивается. Распределения элементов покрытия в подложке в последовательные моменты времени различаются. В случае, когда перекрестные эффекты не учитываются, легирующие элементы из покрытия распределяются монотонно. В случае, когда термодиффузия принимается во внимание, со временем появляются обедненные или перенасыщенные области, размер кото-

рых зависит от соотношения коэффициентов термодиффузии в покрытии и в подложке.

Так, в случае, когда коэффициент термодиффузии покрытия на несколько порядков превышает коэффициент термодиффузии в подложке, вблизи границы контакта материалов в покрытии возникает обедненная область с характерным минимумом. При этом с уменьшением теплопроводности покрытия по отношению к теплопроводности подложки процесс переноса легирующего элемента замедляется, а влияние эффекта термодиффузии на характер переноса увеличивается.

Заключение

В работе сформулированы модели тепло- и массопереноса легирующего элемента в условиях поверхностной модификации. Анализ результатов полученных решений показывает, что термодиффузия может быть причиной появления экстремумов в распределении легирующего элемента.

Полученные аналитические решения частных задач могут быть использованы для качественного анализа основных закономерностей формирования диффузионной зоны, а также как основа для построения более сложных моделей, при отладке компьютерных программ.

Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации проекта ВИУ_85 Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

Список литературы

1. Бровер Г.И., Дьяченко Л.Д., Бровер А.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. Т. 29. № 5. С. 11-14.
2. Тетельбаум Д.И. Ионная имплантация // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5 (2). С. 250-259.
3. Князева А.Г., Савицкий А.П. // Известия Вузов. Физика. 1997. Т. 40. № 6. С. 48-55.
4. Князева А. Г. , Гизбрехт М. В. // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54. №. 11/3. С. 39-46.
5. Князева А. Г. , Чепак-Гизбрехт М. В. // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. №. 12/2. С. 46-52.

ANALYSIS/ RESEARCH OF THERMAL DIFFUSION ON SURFACE MODIFICATION PROCESSES

Anna G. Knyazeva, Marija V. Chepak-Gizbrekht
Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina ave., Tomsk, 634050, Russia,
anna-knyazeva@mail, mv2016@mail.ru

In paper we analyze the role of thermal diffusion in modern thermal treated processes. It was found and analyze the solution of particular problems which are typical for surface heat treatment conditions. It was shown that the thermal diffusion lead to appearance of extremums on concentration curves near the boundary of coating and surface materials contact, which is similar to influence of cross diffusion fluxes.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ДОБАВОК НА ЦВЕТКОНТРАСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИЗУАЛИЗАТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

В.И. Попечиц

*Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем
им. А.Н.Севченко" Белорусского государственного университета,
ул. Курчатова, 7, Минск, 220045, Беларусь, papachyts@bsu.by*

Исследовано влияние щелочных добавок на спектральные и цветоконтрастные характеристики трехкомпонентных водных растворов органических красителей, используемых в качестве визуализаторов ионизирующих излучений. Показано, что щелочные добавки позволяют уменьшить время облучения растворов красителей для регистрации определенной радиационной дозы и улучшить цветоконтрастные характеристики последних.

Введение

Жидкие и твердые растворы органических красителей являются удобными модельными объектами для радиационных исследований с помощью оптико-спектральных методов, так как обладают интенсивными полосами поглощения в видимой области спектра [1, 2].

Оптико-спектральные свойства растворов красителей зависят как от химической структуры молекул красителей, так и от физико-химических параметров растворителей. На оптико-спектральные свойства растворов красителей влияет температура (термодеструкция), воздействие света (фотодеструкция), воздействие рентгеновских и гамма-квантов (радиационная деструкция), наличие в растворах активных примесей (химическая деструкция) и другие факторы [3, 4].

При воздействии рентгеновского и гамма-излучения на растворы красителей происходит их необратимое обесцвечивание, вызванное взаимодействием молекул красителей с кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися в результате радиолиза растворителей [5, 6]. Многокомпонентные растворы красителей (содержащие несколько красителей, поглощающих свет в различных областях видимого спектра) при воздействии рентгеновского и гамма-излучения могут изменять цвет, что позволяет визуально определить величину радиационной дозы, используя предварительно построенную цветовую градуировочную шкалу [7, 8].

Основная часть

В настоящей работе исследовано влияние щелочной добавки (на примере гидроксида калия – KOH) на спектральные и цветоконтрастные характеристики визуализаторов ионизирующих излучений на основе трехкомпонентных растворов органических красителей (в качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, в которой растворялись два красителя, поглощающие свет в коротковолновой и длинноволновой области видимого спектра, соответственно).

Предварительно была исследована химическая стойкость двухкомпонентных водных растворов красителей, перспективных для использования в качестве компонентов визуализаторов ионизирующих излучений. Концентрация раство-

ров красителей составляла $3.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. К 15 мл водного раствора красителя данной концентрации добавлялось 3 мл водного раствора KOH концентрации $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Спектры поглощения растворов красителей, содержащие щелочную добавку, записывались через определенные промежутки времени на спектрофотометре PV 1251 "Solar". Чтобы исключить фотохимическую деструкцию красителей, растворы хранились в полной темноте, при комнатной температуре. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости интенсивности максимумов спектров поглощения водных растворов некоторых красителей от времени хранения, из которого видно, что по химической стойкости к щелочным добавкам красители можно условно разделить на три группы: относительно стойкие (концентрация исходного красителя со временем уменьшается незначительно (кривые 1, 2), среднестойкие (кривая 3), нестойкие (кривые 4 - 6). Для приготовления визуализаторов ионизирующих излучений на основе многокомпонентных растворов красителей, активированных щелочными добавками, следует использовать первую группу красителей.

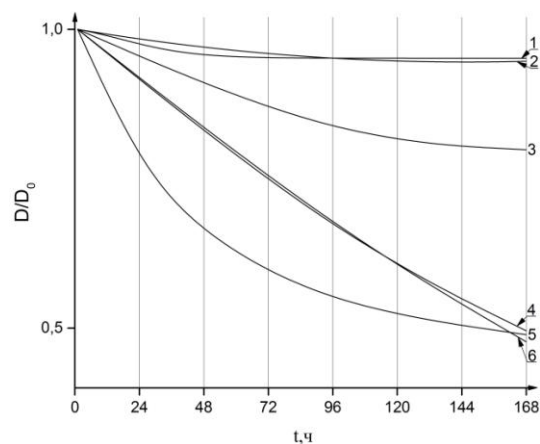


Рис. 1. Зависимость нормированной интенсивности поглощения в максимуме длинноволновой полосы водного раствора кислотного желтого светопрочного (1), метилового оранжевого (2), акридинового желтого (3), кислотного ярко-голубого (4), метиленового голубого (5), фуксина основного (6) с добавлением гидроксида калия от времени хранения.

Для исследования влияния щелочных добавок на спектральные и цветоконтрастные характеристики облученных растворов были приготовлены трехкомпонентные водные растворы красителей. Смешивались 10 мл водного раствора красителя, поглощающего в длинноволновой области видимого спектра (концентрация $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), и 10 мл водного раствора красителя, поглощающего в коротковолновой области, такой же концентрации. В полученный трехкомпонентный раствор добавлялись 4 мл воды или 4 мл водного раствора КОН концентрации $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно. Облучение трехкомпонентных растворов, содержащих и не содержащих щелочную добавку, проводилось в пластиковых кюветах на рентгеновской установке «Дрон- 2М», при мощности тока, проходящего через рентгеновскую трубку, 200 Вт (напряжение – 20 кВ, ток – 10 мА) в течение 15 минут. Затем на спектрофотометре РВ 1251 "Solar" записывались спектры поглощения облученных растворов. В качестве примера на рис. 2 представлены спектры поглощения одного облученного трехкомпонентного раствора, содержащего и не содержащего щелочные добавки.

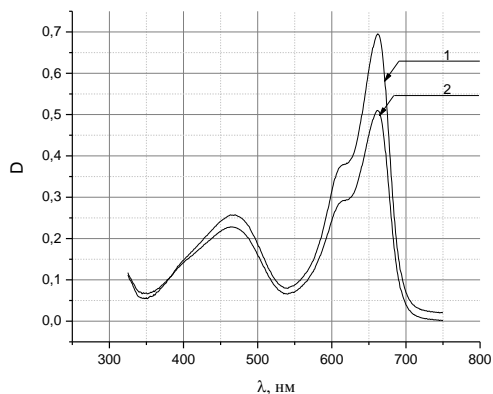


Рис. 2. Спектры поглощения трехкомпонентного раствора Метиленового голубого и Метилового оранжевого после облучения рентгеном в воде (1), с добавлением КОН (2).

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что скорость необ-

ратимой радиационной деструкции красителей в водных растворах возрастает при добавлении в растворы щелочи. Причем это возрастание скорости радиационной деструкции зависит от химической природы красителя, т.е. разное для каждого красителя. Следовательно, подбором красителей и добавлением в растворы щелочи можно улучшить цветоконтрастные характеристики облученных растворов, что важно при применении трехкомпонентных растворов красителей в качестве детекторов радиационной дозы, в частности при проведении неразрушающего радиационного контроля материалов и изделий.

Список литературы

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1977.
2. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М., 1976.
3. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем: в 2 ч. – Ч. 1: Молекулярная спектроскопия. М., 1994.
4. Попечиц В.И. Спектроскопическое исследование радиационной устойчивости растворов красителей // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / БГУ, НАН Беларуси; под ред. Е.С. Воропая, К.Н. Соловьева, Д.С. Умрейко. Минск: БГУ, 2002. С. 275 – 286.
5. Попечиц В.И. Спектрально-люминесцентные характеристики гамма-облученных растворов трикарбоцианиновых красителей // Вестник БГУ. Сер. 1. 2002. № 3. С. 33 – 37.
6. Попечиц В.И. Влияние гамма-облучения на спектры поглощения растворов кислотных красителей // Журнал прикладной спектроскопии. 2003. Т. 70. № 1. С. 34 – 37.
7. Попечиц В.И. Применение многокомпонентных растворов красителей для неразрушающего радиационного контроля материалов и изделий // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы 9-й Междунар. конф. (Минск, 20-22 сент. 2011). Минск, 2011. С. 444 – 445.
8. Попечиц В.И. Визуализаторы ионизирующего излучения на основе многокомпонентных растворов красителей // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: Материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. в 2 ч. (Минск, 29-30 нояб. 2012). Минск, 2012. Ч. 2. С. 128 – 133.

INFLUENCE OF ALKALINE ADDITIVES ON COLORCONTRAST CHARACTERISTICS VISUALIZERS OF IONIZING RADIATION ON THE BASIS MULTICOMPONENT SOLUTIONS OF DYES

V.I. Popchits

A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University,
Kurchatov st., 7, Minsk, 220045, Belarus, papchits@bsu.by

Influence of alkaline additives on spectral and colorcontrast characteristics of three-component water solutions of the organic dyes used as visualizers of ionizing radiation is investigated. It is shown that alkaline additives allow to reduce time of radiation of solutions of dyes for registration of a certain radiation dose and to improve colorcontrast characteristics of the last.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СМЕШАННОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ

Л.Ю. Садовская¹⁾, Т.В. Свиридова¹⁾, И.И. Азарко²⁾, В.Б. Оджаяев²⁾, Д.В. Свиридов¹⁾

¹⁾Химический факультет Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030, Беларусь, sviridov@bsu.by

²⁾Физический факультет Белорусского государственного университета, пр. Независимости 2, Минск, 220030, Беларусь, odzhaev@bsu.by

Продемонстрирована возможность использования фотоиндуцированной полимеризации, протекающей в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия при УФ-облучении, в качестве основы нового фотолитографического процесса.

Введение

Фотохимические реакции, протекающие в тонких пленках полупроводниковых оксидов, сопровождающиеся генерацией неравновесных носителей заряда, открывают возможность создания новых фотолитографических процессов, в частности, базирующихся на фотоосаждении на поверхность оксида металлов из растворов [1]. В то же время, наличие у пленок химически осажденных оксидов большого числа терминальных гидроксильных групп создает условия для протекания процессов фотоиндуцированной поликонденсации и открывает новые возможности по получению неорганических фоторезистов, характеризующихся высокой плазмо- и термостабильностью. Фоторезисты такого рода необходимы, в том числе, для создания высокостойких масок для глубокого ионного травления [2].

Цель настоящего исследования состояла в установлении механизма фотоиндуцированных процессов в тонких пленках смешанного молибден-ванадиевого оксида, полученных полимеризацией соответствующих оксокислот, а также в изучении возможности использования пленок такого рода в качестве фоторезистивного материала.

Основная часть

Пленки $V_2O_5:MoO_3$ наносились путем полива 0,5 М водного раствора смешанной молибден-ванадиевой оксокислоты на вращающуюся подложку (гидрофилизированное стекло либо кремний) при скорости вращения 2300 об./мин. Раствор смешанной оксокислоты был получен методом ионного обмена из смеси растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме [3]. Мольное соотношение V:Mo в смешанной оксокислоте-прекурсор составляло 3:2. Использование в качестве фоточувствительного слоя смешанного оксида позволило обеспечить высокий уровень аморфизации, что важно с точки зрения достижения высокой разрешающей способности. Полученные оксидные пленки облучались с использованием ультрафиолетовой (УФ) лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность $\sim 1,4$ мВт/см²) с использованием кварцевого фотошаблона в виде параллельных дорожек. Проявление топологического рисунка проводилось в 0,1 М растворе уксусной кислоты. Время проявления составляло 5 минут. Проявленные образцы тща-

тельно промывались в дистиллированной воде и сушились в темновых условиях на воздухе.

Полученные таким образом пленки характеризуются высокой эластичностью и адгезией к подложке. По данным исследования методом атомно-силовой микроскопии среднее квадратичное отклонение профиля поверхности для пленок такого рода не превышает 25 нм. УФ-облучение пленок $V_2O_5:MoO_3$ приводит к уменьшению микрорельефности их поверхности (среднее квадратичное отклонение профиля поверхности после облучения снижается до 7-10 нм), что является результатом протекания объемной сшивки в пленке $V_2O_5:MoO_3$, обусловленной фотоактивированием олигомерных остатков и стимулирования их поликонденсационной активности.

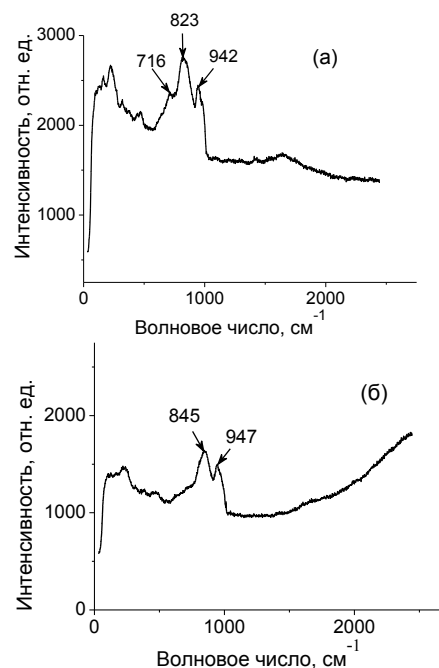
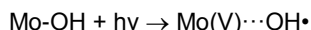


Рис. 1. КР-спектры пленок $V_2O_5:MoO_3$ до облучения (а), после УФ-облучения в течение 5 минут (б).

О характере фотоиндуцированных процессов, протекающих в пленках $V_2O_5:MoO_3$ в условиях УФ-облучения, свидетельствуют и изменения в КР-спектрах в результате экспонирования: из рис. 1 видно, что облучение сопровождается быстрой деградацией пика в области 716 см⁻¹, соответствующего колебаниям группы V-O-H [4], что указывает на протекание поликонденсационных

процессов с переходом оловых связей в оксоловые [5]. Одновременно наблюдается расширение пика в области 823 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям группы V-O-V [4] и его сдвиг в область более высоких частот, что позволяет сделать вывод о преимущественном образовании гетероатомных мостиковых структур V-O-Mo.

По данным ЭПР-спектроскопии в смешанно-оксидных пленках $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ весь молибден находится в состоянии Mo(VI) и одновременно имеется большое число центров V(IV), концентрация которых примерно соответствует содержанию молибдена, ионы которого изоморфно замещают ионы ванадия в структуре гидратированного пентаоксида ванадия. В отличие от пленок MoO_3 облучение пленок $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ не сопровождается накоплением восстановленных форм Mo(V). Это указывает на то, что захваченные на именуемых в пленках редокс-центрах неравновесные носители заряда эффективно вовлекаются в процесс поликонденсации. Схематически реакции, протекающие в пленке $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ при облучении, можно представить следующим образом:



Принудительная поликонденсация в пленке $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$, протекающая на облучаемых участках, придает ей нерастворимость в кислых средах, что позволяет использовать такие пленки в качестве неорганического фоторезистивного материала. Как видно из рис. 2, кратковременное (5 мин) облучение пленок $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ через фотошаблон и последующее травление в растворе уксусной кислоты приводит к формированию микродорожек, характеризующихся высокой крутизной края (свыше 80°) и отсутствием дефектов. Для получаемого топологического микрорисуна характерно высокое аспектное отношение (толщина пленки составляет 1 мкм при ширине дорожки 20 мкм), а скорость травления необлучен-

ных участков пленки в ходе проявления достигает $1,5 \text{ мкм/мин}$.

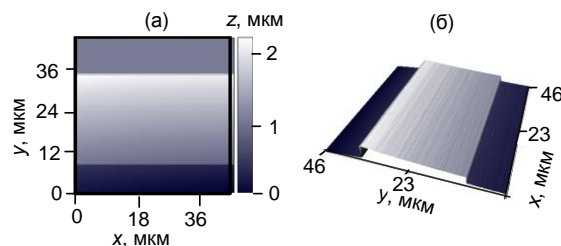


Рис. 1. Двумерное (а) и трехмерное атомно-силовые изображения (б) для дорожки травления, полученной на поверхности пленок ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ за счет УФ-облучения с использованием фотошаблона.

Заключение

Таким образом, возможность индуцирования под действием УФ-облучения процессов поликонденсации в пленках ксерогелей смешанных молибден-ванадиевых оксидов, полученных из соответствующих оксокислот, позволяет использовать их в качестве неорганических фоторезистивных материалов, растворимость которых управляется низкими дозами облучения ($\sim 0,1 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$).

Список литературы

1. E.V. Skorb, D. Grützmacher, D. Sviridov et al. *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 315301 – 315305.
2. Chudnovskii F.A., Stefanovich G.B. // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 98. P.137-145.
3. Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V. In: *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / ed. by M. Ortiz et al. NY. 2012. P.147-179.
4. Авдеев В.И., Жидомиров Г.М. // *Журнал структурной химии*. 2005. Т.46. С.599-612.
5. Livage J., Henry M., Sanchez C. // *Progr. Solid State Chem.* 1988. V. 18. P.259-341.

PHOTOINDUCED PROCESSES IN THIN FILMS OF MOLYBDENUM-VANADIUM MIXED OXIDE

L. Sadoyskaya¹), T. Sviridova¹), I. Azarko²), V. Odzhaev²), D. Sviridov¹)

¹)Department of Chemistry, Belarusian State University, Leningradskaya, 14, Minsk, 220030, Belarus, sviridov@bsu.by

²)Department of Physics, Belarusian State University, Nezavisimostu Av., 2, Minsk, 220030, Belarus, Odzhaev@bsu.by

The structural alterations in the thin films of mixed oxide $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ induced by UV irradiation have been investigated. The smooth defect-free $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ films with the root mean square roughness below 25 nm were prepared via spin coating of the mixed molybdenum-vanadium oxoacid (with V:Mo molar ratio of 3:2) obtained by ion-exchange method. The Raman spectroscopy measurements have evidenced that the irradiation with 254 nm line of Hg lamp results in the mass generation of oxygen-bridge bonds, with preferential production of Mo-O-V bridges. The ESR measurements permits a conclusion that the mechanism behind photoproduction of these additional bonds involves generation of hydroxyl radicals accompanied with localization of photoelectrons at the molybdenum centers followed by extraction of water molecules and recovery of Mo(VI) centers. Since $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ loses their ability to dissolve in acidic aqueous solutions, the topological patterns at glass or silicon can be obtained by exposure through photomask and treatment in 0.1 M acetic acid. This opens fresh opportunities in development novel photolithographic techniques employing inorganic resists.

СВОЙСТВА ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ Mo/Si, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ БОРА, ФОСФОРА, АРГОНА

Ю.П. Снитовский

ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, Минск, 220108, Беларусь
 yu.snitovsky@tut.by

Приведены результаты исследований влияния ионного облучения бором, фосфором, аргоном и термообработки в вакууме на величину удельного переходного сопротивления контактов Mo/Si. Показано, что отжиг при температуре 400-500 °С облученных ионами бора контактов Mo/p⁺Si и ионами фосфора контактов Mo/n⁺Si приводит к снижению величины контактного сопротивления по сравнению с необлученными в 5-10 раз и на 2-2,5 порядка соответственно, а облучение ионами аргона приводит к необратимому увеличению контактного сопротивления.

Введение

Повышение плотности компоновки элементов при разработке сверхбольших и сверхскоростных интегральных схем сдерживается, прежде всего, увеличением погонного сопротивления межсоединений, обусловленным малой их шириной и высокими переходными сопротивлениями омических контактов металл – полупроводник, обусловленными субмикронными размерами контактных окон. В результате сильно ограничивается быстродействие ИС увеличением постоянной времени RC-цепей [1]. Поэтому первостепенное значение приобретает поиск новой технологии изготовления омических контактов субмикронных размеров, воздействуя ионными пучками на сформированные структуры металл – полупроводник [2-4].

Цель работы изучение влияния облучения ионами В, Р, Аг на величину удельного переходного сопротивления (ρ_k) контактов Mo/Si до и после низкотемпературного отжига в вакууме. Система Mo/Si выбрана в данном случае как одна из самых распространенных при производстве приборов, имеющих мелкозалегающие p-n-переходы (0,1-0,2 мкм), в частности СВЧ-транзисторов.

Методика проведения исследований

Для исследований использовали эпитаксиальные однослойные структуры Si 7КЭФ1,5/380ЭКС0,01(111), на которых формировали тестовые структуры для измерения ρ_k . Тестовые структуры для контактов Mo/p⁺Si готовили в такой последовательности. После химической обработки Si окисляли при температуре ~1150 °С в сухом, влажном и снова в сухом O₂ до толщины SiO₂ ~400 нм. Имплантировали В с E₁=40 кэВ в окна, полученные в SiO₂ методами фотолитографии и травления. Дозу легирования для формирования p-n-перехода в тестовой структуре варьировали от 6,25·10¹³ до 6,25·10¹⁵ см⁻². Пиролитические пленки SiO₂ осаждали при 720°С до толщины 300 нм. Отжигали пластины и окончательно формировали p⁺-слои с необходимыми параметрами при температуре ~940 °С в течение 600 с в атмосфере O₂. В пиролитической пленке SiO₂ вскрывали контактные окна и наносили пленку Мо, как и для создания контактов Mo/n⁺Si [5]. Измерение ρ_k и исследование структуры переходного слоя контактов проводили по методике [6].

Результаты исследований

Установлено, что характер изменения ρ_k контактов Mo/p⁺Si с возрастанием температуры отжига существенно зависит как от дозы легирования кремния D₁, так и от дозы облучения контактов D₂. Для образцов с дозой легирования кремния В D₁ = 6,25·10¹³ см⁻², не подвергнутых облучению, ρ_k уменьшается почти в 2 раза (рис. 1, кривая 1), в то время как для доз легирования 6,25·10¹⁴ и 6,25·10¹⁵ см⁻² оно возрастает в 20 и 100 раз соответственно (рис. 1, кривые 3, 5).

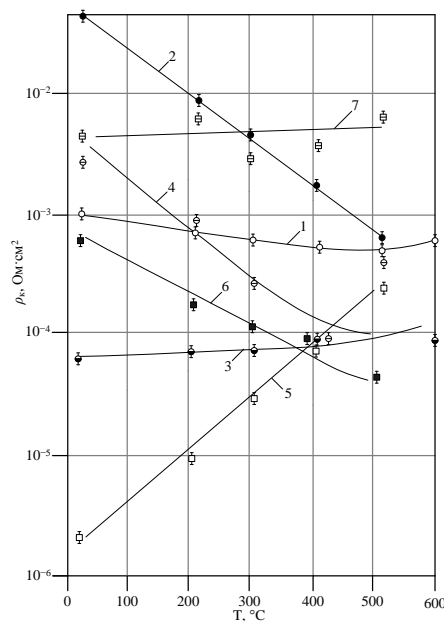


Рис. 1. Зависимость ρ_k контактов Mo/p⁺Si от температуры отжига. Доза легирования кремния В D₁: 1, 2, 7 – 6,25·10¹³ см⁻²; 3, 4 – 6,25·10¹⁴ см⁻²; 5, 6 – 6,25·10¹⁵ см⁻². Доза облучения контактов D₂: 2, 4, 6 – 6,25·10¹⁴ см⁻² (В); 7 – 6,25·10¹⁴ см⁻² (Аг).

Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены образованием на границе раздела Mo/p⁺Si силицидов молибдена, скорость роста которых существенно зависит от совершенства структуры приповерхностных слоев Si. Большая доза легирования Si влечет за собой большее количество структурных дефектов, сохраняющихся при «безразгочном» отжиге, что приводит к повышенной диффузии атомов Si в Мо с границ зерен поликристаллической фазы Si, образовавшейся после рекристаллизации аморфизованного слоя [2]. Возможно также образование боридов

молибдена или тройных соединений Mo с В и Si, вероятность образования которых повышается с увеличением дозы легирования Si бором. Так как электропроводность боридов невысока, то их образование также приведет к росту ρ_k .

Облучение ионами В и Ar контактов Mo/ p^+ Si приводит к возрастанию величины ρ_k . При этом с увеличением дозы легирования кремния В от $6.25 \cdot 10^{13}$ до $6.25 \cdot 10^{15}$ см⁻² в случае облучения контактов В ρ_k возрастает соответственно на 1.5-2,5 порядка. При облучении контактов ионами при дозе легирования Si $D_1 = 6.25 \cdot 10^{13}$ см⁻² величина ρ_k возрастает только в 4.2 раза.

Увеличение ρ_k может быть объяснено каскадным перемешиванием атомами отдачи Мо и потоком ионов В (Ar) границы раздела Mo/Si [7], что приводит к сильному разупорядочению приповерхностных слоев Si. При этом, как показано в работе [8], образуется слой с пониженной электропроводностью, что и приводит к увеличению ρ_k . Меньшее влияние на величину ρ_k облучения ионами Ar по сравнению с ионами В может быть объяснено образованием при бомбардировке более тяжелыми ионами Ar большего количества атомов отдачи Мо и формированием вследствие этого более тесного контакта Mo/Si.

Термообработка в вакууме после облучения контактов ионами В приводит к снижению величины ρ_k контактов Mo/ p^+ Si для всего диапазона доз легирования Si (рис. 1). В этом случае (рис. 1, кривые 2, 4, 6) наклон кривых примерно одинаков, что указывает на один и тот же механизм превращений, протекающих на границе Mo/ p^+ Si под действием температуры отжига.

Для дозы легирования кремния В $6.25 \cdot 10^{15}$ см⁻² после облучения контактов ионами В дозой $6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² с $E_2 = 60-100$ кэВ при толщине пленки Мо ~100 нм после отжига при температуре 450-550 °С величина ρ_k оказывается примерно в 5-10 раз меньше для облученных контактов, чем для необлученных (рис. 1, кривые 5, 6).

Эффект снижения сопротивления при облучении контактов Mo/ p^+ Si в случае, когда средний проективный пробег ионов В, не меньше толщины пленки Мо, может быть объяснен протеканием следующих процессов.

Разрушением пленки естественного SiO₂ на границе раздела Mo/ n^+ Si и установлением тесного контакта металл – полупроводник. Насыщением приповерхностного слоя Si дополнительным количеством, внедряемой примеси того же типа, которой легирован Si. Образованием атомов отдачи Мо, которые переходят в Si и насыщают приповерхностный слой. Образованием большого количества радиационных дефектов под действием, как основного потока ионов Р, так и атомов отдачи Мо, которые при достаточной дозе легирования образуют аморфизованный слой Si. Отжиг приводит к рекристаллизации аморфизованного слоя, активизации ~50 % примеси, внедренной через пленку Мо, и атомов отдачи Мо. При этом атомы Мо создают примесные центры с глубокими уровнями, что в совокупности с остаточной дефектностью приповерхностных слоев Si должно повышать скорость рекомбинации неос-

новных носителей в зоне контакта и вести к повышению быстродействия прибора, в состав которого включены данные контакты. Наряду с этим происходит образование силицидов молибдена на границе раздела Mo/Si [2]. По-видимому, изменение электронной структуры границы раздела вследствие установления тесного контакта Mo/Si и увеличение концентрации носителей заряда за счет внедрения дополнительного количества примеси превалирует над процессами увеличения ρ_k за счет образования слоя силицидов молибдена. Это подтверждается результатами измерения поверхностного сопротивления Si (ρ_s) до и после облучения контактов и последующего отжига, представленными на рис. 2.

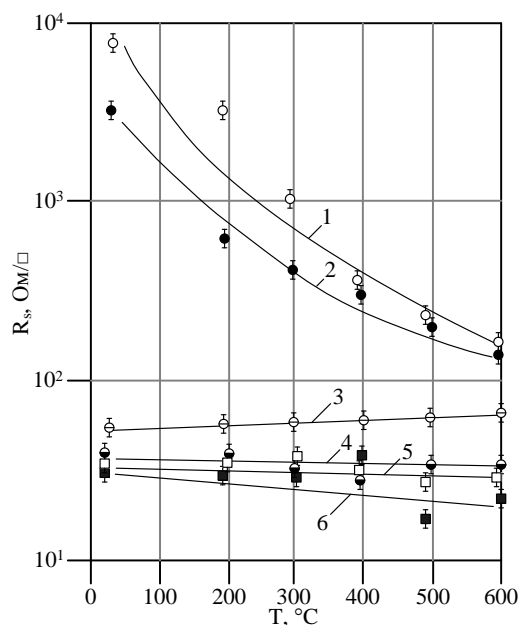


Рис. 2. Зависимость ρ_s Si от температуры отжига контактов Mo/ p^+ Si и Mo/ n^+ Si, облученных ионами В, Р, Ar (при $D_1 = 6.25 \cdot 10^{15}$ см⁻²): 1 – Mo/ p^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² (Ar); 2 – Mo/ p^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² (В); 3 – Mo/ p^+ Si; 4 – Mo/ n^+ Si; 5 – Mo/ n^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² (Ar); 6 – Mo/ n^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² (Р).

После облучения контактов (рис. 2, кривая 2) ρ_s Si увеличивается на 2 порядка по сравнению с исходным значением (рис. 2, кривая 3), а затем под действием отжига при 600 °С снижается до уровня, только в 2 раза превышающего исходное значение ρ_s Si до облучения контактов. Аналогичная зависимость ρ_s Si от температуры отжига была получена и в случае облучения контактов Mo/ p^+ Si ионами Ar (рис. 2, кривая 1), в то время как ρ_k для этого случая остается постоянным во всем диапазоне температур отжига (рис. 1, кривая 7). Указанные эффекты наблюдаются во всем исследованном диапазоне энергий и доз ионного облучения контактов. При этом ВАХ контактов, исключая образцы с дозой легирования В $D_1 = 6.25 \cdot 10^{13}$ см⁻², были линейными и симметричными относительно начала координат, т. е. контакты были омическими.

Зависимости ρ_k контактов Mo/ n^+ Si от температуры отжига представлены на рис. 3.

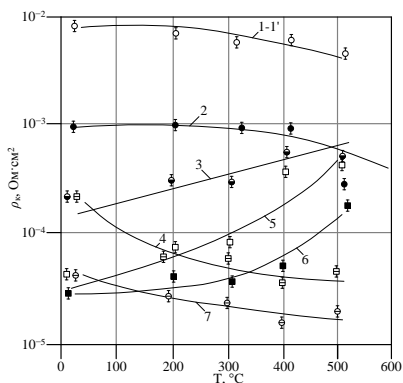


Рис. 3. Зависимость ρ_k контактов Mo/ n^+ Si от температуры отжига. Доза легирования кремния P: 1–1', 2 – $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 3, 4 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 5, 6 – $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 7 – $4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Доза облучения контактов D_2 : 1, 4, 6, 7 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (P); 1' – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Ar).

До облучения ионами изменение ρ_k контактов имеет такой же характер, как и в случае контактов Mo/ p^+ Si. При дозе $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ρ_k контактов при отжиге уменьшается в 2.5 раза (рис. 3, кривая 2), а при дозах $6.25 \cdot 10^{14}$ и $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ увеличивается в 3.0 и 12.5 раз (рис. 3, кривые 3, 5). Однако по сравнению с контактами Mo/ p^+ Si облучение контактов Mo/ n^+ Si ионами P приводит к несколько иным зависимостям изменения их ρ_k от температуры отжига.

Во-первых, при дозе легирования Si $D_1 = 6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ионами P облучение контактов, как ионами P, так и ионами Ar дозой $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при $E_2 = 100 \text{ кэВ}$ приводит к увеличению ρ_k почти на порядок, а после отжига при температурах до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ – лишь к некоторому снижению величины ρ_k на 20-30% (рис.3, кривая 1), как и в случае легирования контактов Mo/ p^+ Si ионами Ar. Во-вторых, в диапазоне доз легирования Si $D_1 = 6.25 \cdot 10^{14}$ – $4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами P, после облучения контактов ионами P увеличения ρ_k не наблюдается. Отжиг в диапазоне температур 200 – $500 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению ρ_k в 2-5 раз (рис. 3, кривые 4, 7). На графике ρ_s Si (рис. 2) в этом случае отсутствует скачок сопротивления после облучения Mo/ n^+ Si контактов ионами Ar и P (рис. 2, кривые 5, 6). Снижение ρ_k контактов Mo/ n^+ Si после облучения ионами P было также подтвер-

ждено в работе [3]. Разница состоит в том, что в данном случае аналогичный эффект был получен при гораздо меньших дозах облучения и температурах отжига контактов. При дозе легирования Si ионами P $D_1 = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ после отжига контактов, облученных ионами P, происходит увеличение ρ_k приблизительно в 6 раз (рис. 1, кривая 6). В результате исследования структуры переходного слоя контактов Mo/Si установлено, что облучение контактов B, P и Ar приводит к появлению размытых рефлексов от пленки Mo и от поверхностного слоя Si, что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры пленки Mo и поверхностного слоя Si, в результате чего значительно возрастает сопротивление контактов. В процессе отжига происходит упорядочение структуры и формирование в переходном слое контактов новых фаз – силицидов и, по-видимому, боридов молибдена, при этом сопротивление контактов уменьшается.

Заключение

В ходе экспериментов установлено, что в диапазоне доз легирования Si ионами P от $6.25 \cdot 10^{14}$ до $4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ путем облучения контактов Mo/ n^+ Si P и последующего низкотемпературного отжига достигается эффект существенного снижения контактного сопротивления, который может быть использован при изготовлении приборов с мелкозалегающими p – n –переходами.

Список литературы

1. Елинсон М.И., Суханов А.А. // Микроэлектроника. 1984. Т. 13. № 3. С. 179-195.
2. Гурский Л.И., Зеленин В.А., Бобченко Ю.Л. // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 5. С. 72-75.
3. Chiang S.W., Chow T.P., Reihl R.F., Wang K.L. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 6. P. 4027-4032.
4. Tokuyama T., Miyao M., Yoshihiro N. // Japan. J. Appl. Phys. 1978. V. 17. № 8. P. 1301-1315.
5. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П. // Доклады НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 1. С. 112-117.
6. Снитовский Ю.П. // Электрон. промышленность. 1992. № 1. С. 59-60.
7. Lau S.S. et al // Nuclear Instruments and Methods. 1981. V. 182/183. P. 97-105.
8. Аброян И.А., Дубро В.В., Ильин И.А. и др. // Электрон. техника. Сер. 2. 1981. Вып. 4. С. 36-40.

PROPERTIES OF Mo-SILICON OHMIC CONTACTS BY THE B, P, Ar IONS IRRADIATION

Yu.P. Snitovsky
 ОАО «Integral», Kazinka I.P. 121A, Minsk, 220108, Belarus,
 yu.snitovsky@tut.by

Semiconductor devices are composed of stacked structure of various thin films. The interfaces among thin films play important roles in the operation of the device. Therefore the formation of high quality films having ideal interfaces characteristics is most essential in fabricating high performance devices. In this article, a method for changing the electrophysical properties of molybdenum – silicon contacts, by modifying the chemical composition at the molybdenum – silicon boundary, by the B, P and Ar ions irradiation of generated ohmic molybdenum – silicon contacts is proposed. The possibilities of this method are investigated and confirmed experimentally.

УПРАВЛЯЕМАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ КРЕМНИЕВЫХ БИПОЛЯРНЫХ МОЩНЫХ СВЧ-ТРАНЗИСТОРОВ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

В.А. Солодуха, Ю.П. Снитовский

ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, Минск, 220108, Беларусь
 VSaladukha@integral.by, yu.snitovsky@tut.by

Исследовано влияния ионного облучения фосфором, аргоном на границу раздела сформированных заранее омических контактов Mo/Si к эмиттерам СВЧ-транзистора. Показано, что такое облучение ионами фосфора с энергией 100 кэВ и последующей термообработкой при температурах 400-500 °С приводит к снижению величины переходного сопротивления контактов более чем на 2 порядка величины. Исследованы физические причины, обуславливающие эти позитивные изменения электросопротивления контактных областей. Применение предложенного подхода позволяет улучшить энергетические и частотные характеристики СВЧ-транзисторов, а также повысить их радиационную стойкость.

Введение

Наличие метода, обеспечивающего возможность контролируемого создания объемного "рисунка", состоящего из областей с требуемыми физическими и химическими свойствами, является ключевым условием для радикального прогресса в технологии XXI века [1]. Это особенно актуально, если метод позволяет обеспечить создание таких областей с размерами вплоть до нанометровых. Физические основы новой технологии (как для кристаллических, так и аморфных тел) связаны с эффектом селективного удаления атомов (СУА) из тонких пленок двух- или многоатомных соединений пучком ускоренных частиц. Принципиальным является то, что процесс СУА под воздействием падающего пучка по своей природе является нетермическим в широком диапазоне температур облучения, чем принципиально отличается от химических реакций, а также от процессов превращения веществ в соответствии с фазовыми диаграммами состояний. Однако касательно управляемой трансформации параметров кремниевых биполярных мощных СВЧ-транзисторов ионными пучками имеются скудные сведения [2, 3].

В работе показана возможность целенаправленного изменения параметров мощного СВЧ-транзистора в результате облучения ионами Р сформированных омических контактов Mo/Si к эмиттерам транзистора. В результате можно вызвать изменения электрофизических и химических свойств в соответствующем слое кристалла или тонких пленках. Система Mo/Si выбрана в данном случае как одна из самых распространенных при производстве приборов, имеющих мелкозалегающие $p-n$ -переходы (0,1-0,2 мкм), в частности СВЧ-транзисторов.

Методика проведения исследований

Измерение ρ_k и исследование структуры переходного слоя контактов проводили по методике [3]. Измерение параметров СВЧ-транзисторов проводили в специальных режимах. Транзисторы были изготовлены как по стандартной [3], так и новой (предложенной) технологии [4]. Компьютерное моделирование процесса облучения ионами Р сформированных омических контактов Mo/ n^+ Si к эмиттерам транзистора проводилось с

использованием программы SSUPREM4 программного комплекса компании Silvaco [5].

Результаты исследований

Установлено, что характер изменения ρ_k контактов Mo/ n^+ Si с возрастанием температуры отжига существенно зависит как от дозы легирования кремния D_1 , так и от дозы облучения контактов D_2 . При дозе легирования кремния Р $D_1 = 6.250 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, при отжиге ρ_k уменьшается в 2,5 раза (рис. 1, кривая 2), а при дозах $6.250 \cdot 10^{14}$ и $6.250 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ возрастает в 3,0 и 12,5 раз (рис. 1, кривые 3, 5).

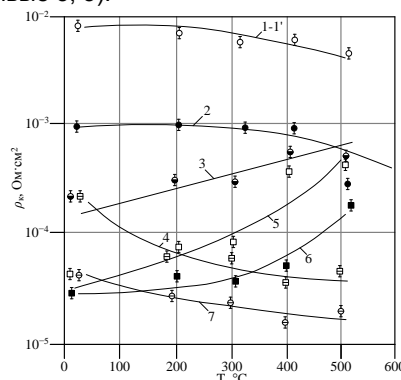


Рис. 1. Зависимость ρ_k контактов Mo/ n^+ Si от температуры отжига. Доза легирования кремния Р D_1 : 1-1', 2 – $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, 3, 4 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 5, 6 – $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 7 – $4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Доза облучения контактов D_2 : 1, 4, 6, 7 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Р); 1' – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Ar).

Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены образованием на границе раздела Mo/ n^+ Si силицидов молибдена, скорость роста которых существенно зависит от совершенства структуры приповерхностных слоев Si. Большая доза легирования Si влечет за собой большее количество структурных дефектов, сохраняющихся при «безразгонном» отжиге, что приводит к повышенной диффузии атомов Si в Mo с границ зерен поликристаллической фазы Si, образовавшейся после рекристаллизации аморфизованного слоя [6]. Возможно также образование и фосфидов молибдена, а также соединений Mo с Si, вероятность образования которых повышается с увеличением дозы легирования Si фосфором. Так

как электропроводность фосфидов невысока, то их образование также приведет к росту ρ_k .

При дозе легирования Si $D_1 = 6.25 \cdot 10^{13}$ см⁻² ионами P, однако, облучение контактов Mo/n⁺Si как ионами P, так и Ag дозой $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² при энергии $E_2 = 100$ кэВ приводит к увеличению ρ_k почти на порядок, а после отжига при температурах до 500 °С – лишь к некоторому снижению величины ρ_k на 20-30 % (рис. 1, кривая 1).

Увеличение ρ_k может быть объяснено каскадным перемешиванием атомами отдачи Mo и потоком ионов P (Ar) границы раздела Mo/n⁺Si [7], что приводит к сильному разупорядочению приповерхностных слоев Si. При этом, как показано в [8] образуется слой с пониженной электропроводностью, что и приводит к увеличению переходного сопротивления контактов. В диапазоне доз легирования Si $D_1 = 6.25 \cdot 10^{14} - 4.375 \cdot 10^{15}$ см⁻² ионами P, после облучения контактов ионами P увеличения ρ_k не наблюдается. Отжиг в диапазоне температур от 200 до 500 °С приводит к уменьшению ρ_k в 2-5 раз (рис. 1, кривые 4, 7).

Эффект снижения ρ_k при имплантационном легировании приповерхностной области Si через пленку Mo с энергией ионов, соответствующих среднему проективному пробегу, не меньше толщины пленки Mo, может быть обусловлен следующими физическими процессами. Во-первых, разрушением пленки естественного SiO₂ на границе раздела Mo/n⁺Si и установлением тесного контакта металл – полупроводник. Во-вторых, насыщением приповерхностного слоя Si дополнительным количеством, внедряемой примеси того же типа, которой легирован Si. В-третьих, образованием атомов отдачи Mo, которые переходят в Si и насыщают приповерхностный слой. В-четвертых, образованием большого количества радиационных дефектов под действием, как основного потока ионов P, так и атомов отдачи Mo, которые при достаточной дозе легирования образуют аморфизованный слой Si. Отжиг приводит к рекристаллизации аморфизованного слоя, активации ~50 % примеси, внедренной через пленку Mo, и атомов отдачи Mo. При этом атомы Mo создают примесные центры с глубокими уровнями [9], что в совокупности с остаточной дефектностью приповерхностных слоев Si должно повышать скорость рекомбинации неосновных носителей в зоне контакта и вести к повышению быстродействия прибора (граничной частоты коэффициента передачи тока – f_{rp}), в состав которого включены данные контакты. Наряду с этим происходит образование силицидов молибдена на границе раздела Mo/n⁺Si [3]. Однако изменение электронной структуры границы раздела вследствие установления тесного контакта Mo/n⁺Si и увеличение концентрации носителей заряда за счет внедрения дополнительного количества примеси превалирует над процессами увеличения ρ_k за счет образования слоя силицидов молибдена. Это подтверждается результатами измерения поверхностного сопротивления Si (ρ_s) от температуры отжига контактов Mo/p⁺Si и Mo/n⁺Si, облученных ионами B, P, Ag при $D_1 = 6.25 \cdot 10^{15}$ см⁻², представленными в работе [10].

При этом показано, что на графике ρ_s в этом случае отсутствует скачок сопротивления после облучения Mo/n⁺Si контактов ионами Ag и P по сравнению с контактами Mo/p⁺Si, облученными ионами Ag и B.

Снижение ρ_k контактов Mo/n⁺Si после облучения ионами P было также подтверждено в работе [11]. Разница состоит в том, что в данном случае аналогичный эффект был получен при гораздо меньших дозах облучения и температурах отжига контактов. В частности, при дозе легирования Si ионами P $D_1 = 6.25 \cdot 10^{15}$ см⁻² после отжига контактов, облученных ионами P, происходит увеличение ρ_k приблизительно в 6 раз (рис. 1, кривая 6). В этом случае ρ_k контактов до облучения незначительно выше, чем после облучения и для температуры отжига 500 °С составляет $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см². При этом ВАХ контактов были линейными и симметричными относительно начала координат, то есть контакты были омическими.

Установлено [10], что электронограммы от исходных образцов, не подвергавшихся облучению, содержат точечные рефлексы от моно-Si и кольцевые рефлексы от пленки Mo. Помимо них имеются рефлексы от слоя поли-Si, свидетельствующие о том, что в приповерхностном слое Si имеется мелкодисперсный поли-Si слой, образовавшийся в процессе имплантации P и последующего активационного отжига.

В результате отжига в переходном слое контактов образуется дисилицид молибдена MoSi₂ с гексагональной кристаллической решеткой и Mo₃Si. Следовательно, выдвинутые выше предположения о том, что повышение ρ_k при отжиге объясняется образованием силицидов на границе раздела Mo/n⁺Si, подтверждаются данными проведенных электронографических исследований.

Облучение контактов ионами P, Ag приводит к появлению размытых рефлексов от пленки Mo и от слоя Si, что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры пленки Mo и слоя Si, в результате чего значительно возрастает ρ_k контактов. В процессе отжига [3] происходит упорядочение структуры и формирование в переходном слое контактов новых фаз – силицидов и фосфидов молибдена – силицид Si₃Mo₅ с гексагональной кристаллической решеткой, сверхструктура Mo₃Si [12], MoSi₂ с тетрагональной кристаллической решеткой и фосфид молибдена – MoP_{0,75}, при этом ρ_k контактов уменьшается.

Образование при отжиге силицидов Si₃Mo₅, богатых металлом, обусловлено тем, что ионы P имеют массу в 3 раза большую, чем ионы B. Что и вызывает при облучении большее количество атомов отдачи Mo, тем более что для внедрения через пленку Mo одинаковой толщины применяли ионы P с энергией $E_2 = 100$ кэВ, а ионы B имели энергию в полтора – два раза ниже [12]. Кроме того, большее количество атомов отдачи Mo в случае облучения ионами P приводит к образованию слоя MoSi₂ до отжига при дозе $D_2 = 3.125 \cdot 10^{15}$ см⁻². При этом при отжиге происходит увеличение толщины слоя MoSi₂, о чем говорит увеличение относительной интенсивности рефлексов, принадлежащих этой фазе. В результате

моделирования установлено [10], что концентрация Р растет с повышением дозы бомбардирующих ионов. Наличие участка с постоянной концентрацией Р в приповерхностной области Si при малой глубине диффузии обеспечивает получение эмиттерных переходов с высоким коэффициентом инжекции [10]. Таблица иллюстрирует результаты экспериментов и моделирования по исследованию параметров КТ916А.

Таблица - Доза облучения ионами Р контактов Mo/n⁺Si, концентрация Р и параметры транзистора

| Доза D_i , см ² | Концентрация фосфора | | Параметры транзистора | | |
|------------------------------------|---|---|--------------------------|--------------------|--------------|
| | $C_s \cdot 10^{19}$, см ⁻³ | $C_{max} \cdot 10^{20}$, см ⁻³ | $f_{гр1}$, ГГц | $f_{гр2}$, ГГц | η_k , % |
| $0.5 \cdot 10^{14}$ | 6.20 | 7.13 | 2.60 | 2.40 | 80.8 |
| $0.9 \cdot 10^{14}$ | 6.50 | 7.14 | 3.60 | 3.20 | 82.2 |
| $1.5 \cdot 10^{14}$ | 7.00 | 7.16 | 4.00 | 3.85 | 84.2 |
| $2.5 \cdot 10^{14}$ | 7.90 | 7.19 | 4.40 | 4.25 | 86.7 |
| $4.0 \cdot 10^{14}$ | 9.00 | 7.26 | 4.80 | 4.65 | 88.3 |
| $6.2 \cdot 10^{14}$ | 10.80 | 7.35 | 5.30 | 5.16 | 93.0 |

Видно, что с повышением дозы облучения ионами Р контактов, растет $f_{гр}$ и коэффициент полезного действия коллектора (η_k). Повышение η_k обусловлено тем, что транзисторы, контакты которых облучались ионами Р с последующим отжигом, отдают одну и ту же выходную мощность при меньшем токе коллектора, чем транзисторы, контакты которых не облучались. Это свидетельствует о том, что снижаются омические потери в пассивных слоях и омических контактах Mo/n⁺Si. Поскольку вклад этих потерь в выходные параметры приборов мал [13], увеличение η_k транзисторов, контакты которых облучались ионами фосфора, можно объяснить снижением ρ_k контактов Mo/n⁺Si после термообработки [3]. Увеличение $f_{гр}$ обусловлено повышением скорости рекомбинации неосновных носителей в зоне контакта за счет создания атомами Мо примесных центров с глубокими уровнями, что в совокупности с остаточной дефектностью приповерхностных слоев Si позволяет повысить радиационную стойкость биполярных СВЧ-транзисторов [3; 14].

Исследования позволили разработать новый способ изготовления транзистора [15].

Заключение

В ходе экспериментов установлено, что отжиг при температуре 400-500 °С облученных ионами

Р Mo/n⁺Si контактов приводит к снижению их величины переходного сопротивления более чем на 2 порядка, а облучение ионами Ag приводит к необратимому увеличению переходного сопротивления. Показано, что модификация свойств омических контактов является следствием изменения его атомного состава и тех структурных превращений, которые сопутствуют СУА из материала. Результаты экспериментов и моделирования по исследованию зависимости параметров транзистора КТ916А в зависимости от дозы легирования области эмиттеров Р через пленку Мо продемонстрировали, что с увеличением дозы легирования растет концентрация фосфора. При этом улучшаются как энергетические, так и частотные характеристики транзистора, повышается радиационная стойкость.

Список литературы

1. Гурович Б.А., Долгий Д.Н., Кулешова Е.А. и др. // УФН. 2001. Т. 171. № 1. С. 105 – 117.
2. Данилов В.Ф., Снитовский Ю.П., Рассадин А.А., Калиновченко В.П. // А. с. 897048 СССР с пр.09.09.1980.
3. Снитовский Ю.П. // Электрон. промышленность. 1992. № 1. С. 59-6.
4. Снитовский Ю.П., Матюшевский А.П. // А. с. 1828333 СССР с пр. 04.11.1989.
5. <http://www.silvaco.com>
6. Гурский Л.И., Зеленин В.А., Бобченко Ю.Л. и др. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1981. № 1. С. 112-116.
7. Tokuyama T., Miyao M., Yoshikir N. // Japan. J. Appl. Phys. 1978. V. 17. № 8. P. 1301-1315.
8. Аброян И.А., Дубро В.В., Ильин И.А. и др. // Электрон. техника. Сер. 2. 1981. Вып. 4. С. 36-40.
9. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир. 1977. 562 с.
10. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П. // Доклады НАН Беларуси. 2015. Т. 59. № 1. С. 112-117.
11. Chiang S.W., Chow T.P., Reihl R.F., Wang K.L. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 6. P. 4027-4032.
12. Гурский Л.И., Зеленин В.А., Бобченко Ю.Л. // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 5. С. 72-75.
13. Тагер, А.С. // Литовский физический сборник. 1981. Т. 21. № 4. С. 23-44.
14. Снитовский Ю.П. // Труды XIV Межд. совещания «Радиационная физика твердого тела». Севастополь. 5-10 июля 2004 г. М., 2004. С. 445-449.
15. Снитовский Ю.П., Нелаев В.В., Ефремов В.А. // Пат. 15265 Респ. Беларусь с пр. 22.04.2009.

CONTROLLED ION-BEAM TRANSFORMATION OF SILICON BIPOLAR MICROWAVE POWER TRANSISTOR'S CHARACTERISTICS

V.A. Solodukha, Yu.P. Snitovsky

ОАО «Integral», Kazinka I.P. 121A, Minsk, 220108, Belarus,
VSaladukha@integral.by, yu.snitovsky@tut.by

In this article, a method for changing the silicon bipolar microwave power transistor's characteristics in a direct and deliberate manner by modifying the chemical composition at the molybdenum – silicon boundary, the electrophysical properties of molybdenum – silicon contacts, and the electrophysical characteristics of transistor structure areas by the phosphorus ions irradiation of generated ohmic molybdenum – silicon contacts to the transistor emitters is proposed for the first time. The possibilities of this method are investigated and confirmed experimentally.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V КОМБИНИРОВАННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда¹⁾, А.П. Ласковнев²⁾, А.В. Басалай²⁾,
В.И. Шиманский¹⁾, В.М. Асташинский³⁾, А.М. Кузьмицкий³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, cherenda@bsu.by

²⁾Физико-технический институт НАН Беларуси,
ул. Купревича, 10, Минск, 220141, Беларусь, anna.basalay@mail.ru

³⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь, ast@hmti.ac.by

В работе представлены результаты исследования фазового и элементного состава, микротвердости и коэффициента трения образцов сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана, подвергнутого воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП). Установлено, что комбинированное воздействие ионно-плазменных потоков приводит к снижению концентрации алюминия и ванадия в поверхностном слое, увеличению микротвердости и снижению коэффициента трения.

Введение

Титан и его сплавы благодаря своим свойствам: биологической совместимости, низкому модулю упругости, высокому комплексу механических свойств, технологичности находят широкое применение в медицине для изготовления имплантатов. В частности, сплав Ti-6Al-4V является одним из основных сплавов, на основе которого создают силовые компоненты эндопротезов. Высокие прочностные свойства данного сплава достигаются за счет легирования титана алюминием и ванадием, которые, однако, ограничивают применение сплава в медицине из-за своей токсичности. Несмотря на то, что сплав Ti-6Al-4V по заключению международной комиссии ООН был признан нетоксичным [1], в ряде исследовательских работ приводятся данные о накоплении ванадия в органах и тканях даже значительно отдаленных от имплантата [2]. Отмеченные недостатки данного сплава можно свести к минимуму, если на базе титанового сплава создавать новые или модифицированные материалы, поверхностный слой которых не будет содержать токсичных элементов или их содержание будет уменьшено при условии сохранения прочностных характеристик на высоком уровне.

С точки зрения формирования поверхностных слоев определенного состава перспективным методом является воздействие компрессионных плазменных потоков (КПП) на материал с предварительно нанесенным покрытием легирующего элемента [3]. В результате взаимодействия плазмы с системой «покрытие-подложка» происходит плавление материала покрытия и подложки, жидкофазное перемешивание расплава и сверхбыстрое охлаждение поверхностного слоя. Структурно-фазовое состояние, химический состав таких модифицированных слоев будут определяться режимами обработки КПП.

Целью работы являлось исследование фазового и элементного состава, микротвердости и коэффициента трения поверхностных слоев сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана, подвергнутого воздействию

КПП с разной плотностью поглощенной энергии. В качестве элемента покрытия был выбран титан, который является биосовместимым и часто применяется самостоятельно для создания имплантатов.

Материал и методика исследований

В качестве объекта исследования использовались образцы сплава Ti-6Al-4V (состав в мас. %: 5.5-6.75 – Al; 3.5-4.5 – V; 0.05 – N; 0.08 – C; 0.3 – Fe; 0.015 – H; 0.2 – O [4]). Формирование модифицированного поверхностного слоя осуществлялось в два этапа. На первом этапе на поверхность образцов наносилось покрытие титана методом вакуумного катодно-дугового осаждения. Осаждение металлического покрытия осуществлялось при следующих режимах: ток дуги 100 А; отрицательное напряжение, прикладываемое к подложке 120 В; время осаждения 10 мин. Используемые режимы позволили сформировать покрытие титана толщиной ~ 2 мкм. На втором этапе полученная система «покрытие-подложка» подвергалась воздействию КПП. Обработка образцов сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием осуществлялась тремя импульсами КПП в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии, в котором ускорение плазмы в аксиально-симметричной системе двух электродов сопровождается ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока с собственным азимутальным магнитным полем. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предварительно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. В камере образцы располагались на расстоянии (l) 8, 12 и 14 см от среза внутреннего электрода перпендикулярно направлению потока. Увеличение расстояния приводит к уменьшению плотности энергии, поглощаемой поверхностью образца (Q), значения которой, согласно данным калориметрических измерений, составляют 23, 16 и 10 Дж/см² соответственно.

Элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röntec, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра RIGAKU Ultima IV в геометрии параллельного пучка в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Микротвердость исследуемых образцов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 1 Н. Трибологические испытания проводились на установке ТАУ-1М (по схеме "палец – плоскость") при возвратно-поступательном движении индентора, изготовленного из твердого сплава ВК8, со скоростью 4 мм/с в условиях сухого трения в течение 30 минут. Нагрузка на индентор составляла 0.5 Н.

Результаты исследований и их обсуждение

В таблице представлены средние значения концентраций титана и основных легирующих элементов в поверхностном слое исходного образца и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V, подвергнутых воздействию КПП при различных режимах. В исходном образце содержание алюминия и ванадия соответствует марочному составу для сплава Ti-6Al-4V [4]. Нанесение покрытия титана и последующее воздействие КПП приводит к плавлению и перемешиванию компонентов расплава, что снижает содержание легирующих элементов в поверхностном слое.

Таблица 1. Концентрация элементов до и после воздействия КПП, вес. %.

| | Al | Ti | V |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Исходный | 6.4 (± 0.1) | 89.8 (± 0.2) | 3.3 (± 0.2) |
| Обработанный КПП ($l=8$ см) | 4.3 (± 0.1) | 92.4 (± 0.1) | 3.3 (± 0.1) |
| Обработанный КПП ($l=12$ см) | 4.1 (± 0.1) | 93.0 (± 0.1) | 2.9 (± 0.1) |
| Обработанный КПП ($l=14$ см) | 3.8 (± 0.1) | 93.4 (± 0.1) | 2.7 (± 0.1) |

На рис. 1 представлены участки дифрактограмм исходного образца Ti-6Al-4V и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП. Анализ дифрактограммы исходного образца показал наличие дифракционных линий α -Ti, линии ванадия V(110) и дифракционной линии β -Ti(200) слабой интенсивности.

Воздействие КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана приводит к сдвигу дифракционных линий α -Ti в сторону больших углов, т.е. к снижению параметра решетки со значениями $a=0.2952$ (± 0.0001) нм и $c=0.4723$ (± 0.0001) нм (для исходного образца) до $a=0.2927$ нм и $c=0.4664$ нм (воздействие КПП при $l=14$ см), что вместе с отсутствием на рентгенограмме β -Ti и дифракционной линии V(110) свидетельствует о формировании твердого раствора замещения ванадия в α -Ti, несмотря на то, что ванадий является β -стабилизатором. С дальнейшим увеличением плотности поглощенной энергии параметр решетки незначительно снижа-

ется и составляет $a=0.2923$ нм и $c=0.4661$ нм ($l=8$ см).

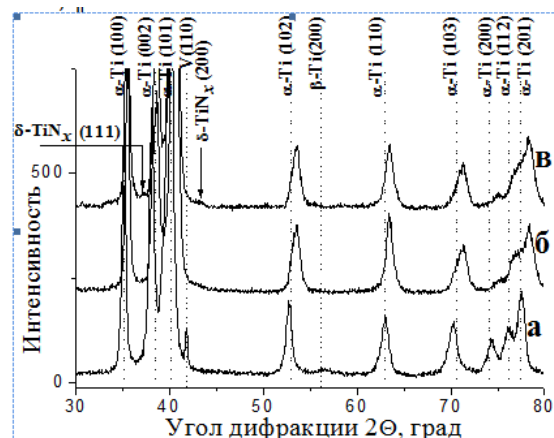


Рис. 1. Дифрактограммы исходного образца (а) и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП на расстоянии от электрода 8 см (б) и 14 см (в).

По данным [5], максимальная растворимость ванадия в α -Ti составляет 2.7%, следовательно, можно ожидать, что, в соответствии с данными РСМА, большая часть атомов ванадия будет находиться в твердом растворе на базе α -Ti. С увеличением плотности поглощенной энергии относительная концентрация ванадия в твердом растворе может возрастать, что и будет приводить к уменьшению параметра решетки α -Ti. Следует отметить, что алюминий тоже образует твердый раствор замещения в α -Ti, однако изменение концентрации алюминия не будет вносить существенный вклад в изменение параметра решетки α -Ti в силу близости значений радиуса атомов алюминия и титана ($r_{\text{Al}}=0.143$ нм, $r_{\text{Ti}}=0.146$ нм).

В результате взаимодействия КПП, плазмообразующим газом которых является азот, с системой Ti/Ti-6Al-4V происходит формирование нитрида титана δ -TiN_x в поверхностном слое. На дифрактограмме, соответствующей режиму обработки КПП с меньшей плотностью поглощенной энергии ($l=14$ см), наблюдаются дифракционные линии δ -TiN_x. Отсутствие дифракционных линий нитрида титана при увеличении плотности поглощенной энергии может быть связано, как показали ранее проведенные исследования [6], с формированием более плотного ударно-сжатого слоя непосредственно у поверхности за счет более интенсивного испарения атомов материала, который препятствует проникновению атомов азота из атмосферы плазмообразующего газа в расплав.

Комбинированное воздействие ионно-плазменных потоков приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя при всех режимах обработки КПП (рис. 2), что объясняется эффектами быстрой закалки, формированием нитридных фаз и твердого раствора ванадия в α -Ti. Увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается незначительным увеличением микротвердости, что может быть обусловлено формированием более дисперсной структуры [7] и большей концентрацией легирующих (упроч-

няющих) элементов в твердом растворе α -Ti. Максимальное значение микротвердости достигает 4.7 ГПа при обработке КПП на расстоянии 8 см от электрода.

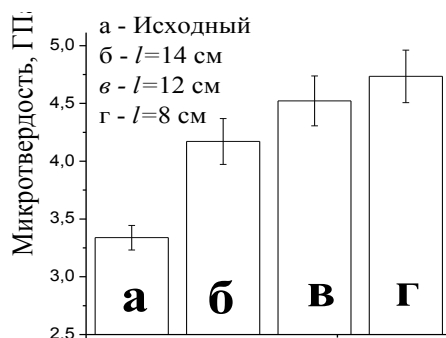


Рис. 2. Средние значения микротвердости на поверхности исходного образца и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП при различных режимах (нагрузка на индентор 1 Н).

Важной характеристикой поверхности силовых компонентов эндопротезов является коэффициент трения. Трибологические свойства определяются структурно-фазовым состоянием, прочностными и химическими свойствами поверхности. Результаты исследований показали, что в исходном образце коэффициент трения после 6 м пути, пройденного индентором, составляет 0.22 (рис. 3). После воздействия КПП на систему Ti/Ti-6Al-4V коэффициент трения снижается и при обработке на расстоянии 8 см от электрода составляет ~ 0.12. Изменение значений коэффициента трения коррелирует с изменениями микротвердости и химического состава.

Заключение

В результате воздействия КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана снижается содержание алюминия и токсичного ванадия в поверхностном слое. Комбинированное ионно-плазменное воздействие приводит к формированию твердого раствора замещения ванадия в α -Ti, нитрида титана δ -TiN_x, что позволяет увеличить микротвердость в 1.4 раза и снизить коэффициент трения в 2 раза.

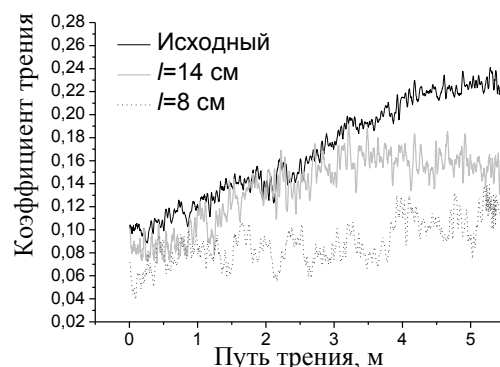


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от длины пути трения в исходном образце и образцах системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП при различных режимах

ного ванадия в поверхностном слое. Комбинированное ионно-плазменное воздействие приводит к формированию твердого раствора замещения ванадия в α -Ti, нитрида титана δ -TiN_x, что позволяет увеличить микротвердость в 1.4 раза и снизить коэффициент трения в 2 раза.

Список литературы

1. Титан: совместн. изд. прогр. ООН по окружающей среде (пер. с англ.). М: медицина, 1986.
2. Okazaki Y., Shimura E. // Proc. World conf. on titanium, 9th. St. Peterburg. 1999. P. 1135-1150.
3. Углов В.В., Шиманский В.И., Черенда Н.Н. и др. // Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 72-79.
4. Колачев Б.А., Польшкин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран. Москва: ВИПС, 2000. 316 с.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Москва: Машиностроение, 1997. Т.3. 448 с.
6. Черенда Н. Н., Шиманский В. И., Углов В. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 4. С. 35-42.
7. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В. и др. // Перспективные материалы. 2014. № 12. С. 5-15.

SURFACE MODIFICATION OF Ti-6Al-4V TITANIUM ALLOY BY COMBINED ION-PLASMA TREATMENT

N.N. Cherenda¹⁾, A.P. Laskovnev²⁾, A.V. Basalai²⁾,
V.I. Shimanski¹⁾, V.M. Astashynski³⁾, A.M. Kuzmitski³⁾

¹⁾Belarusian state university, ave. Nezavisimosti, 4; Minsk, 220030, Belarus, cherenda@bsu.by

²⁾State Scientific Institution "The Physical Technical Institute of the National Academy of sciences of Belarus", Kuprevich, 10, Minsk, 220141, Belarus, anna.basalay@mail.ru

³⁾A.V.Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus, P. Brovka, 15, Minsk, 220072, Belarus, ast@hmti.ac.by

Investigation results of phase and elemental composition, microhardness and friction coefficient of Ti-6Al-4V alloy samples pre-coated by titanium subjected to compression plasma flows treatment have been presented in this work. It has been established that the combined effect of ion-plasma flows diminishes aluminum and vanadium concentration in the surface layer, leads to the growth of its microhardness and decrease of the friction coefficient.

ТЕКСТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МИШЕНЕЙ ИЗ СПЛАВА Ti-6Al-4V ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

В.А. Шулов¹⁾, А.Н. Громов¹⁾, Д.А. Теряев¹⁾, Г.Г. Ширваньянц¹⁾,
Ю.А. Перлович²⁾, М.Г. Исаенкова²⁾, В.А. Фесенко²⁾

¹⁾Московский авиационный институт (государственный технический университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия, shulovva@mail.ru

²⁾Московский инженерно-физический институт,
Каширское шоссе, 31, Москва, 1115409, Россия, perlovich@mail.ru

Исследована текстура, формируемая в перекристаллизованном материале поверхностного слоя деталей из сплава ВТ6 при их облучении сильноточным импульсным электронным пучком (СИЭП) в режиме плавления. Облучение СИЭП при этом режиме приводит к формированию в поверхностном слое толщиной до 20 мкм текстуры сжатия и мелкодисперсной глобулярно-пластинчатой микроструктуры, с ориентацией α - α' - α'' пластин параллельно или почти параллельно поверхности. Все это должно привести к повышению усталостной прочности при испытаниях на изгиб.

Введение

В [1] изучалось влияние режимов электронно-лучевой и финишной термической обработки на эксплуатационные свойства лопаток из α - β -титанового сплавов ВТ6, в результате чего было установлено, что, используя облучение СИЭП в ускорителе «Геза-1» [2] при энергии электронов 115-120 кэВ, плотности энергии 18-20 Дж/см² и числе импульсов более 2 удается повысить следующие характеристики лопаток: предел выносливости - от 10 до 40 %; эрозионную стойкость - более чем в 2 раза, жаростойкость - более чем в 3 раза; сопротивление горячей солевой коррозии - более чем в 4 раза [1].

В работе [3] рассматривался вопрос о причинах повышения усталостной прочности обработанных СИЭП лопаток из сплава ВТ6. Облученные при плотности энергии 18-20 Дж/см² и числе импульсов более 2 лопатки из сплава ВТ6 характеризовались повышением предела выносливости σ^{-1} на 20% непосредственно после обработки СИЭП и на 40% после финишной термообработки при 520-560 °С в вакууме 10⁻⁶ мм. рт. ст. в течение 2 часов. Методами оптической металлографии (рис. 1) и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что облучение СИЭП в режиме плавления приводит к формированию в поверхностном слое толщиной до 20 мкм тонкодисперсной глобулярно-пластинчатой микроструктуры с ориентацией пластин почти параллельно поверхности (зона 1 - закалка из жидкости). Последнее может привести к повышению предела выносливости. Еще одной причиной этого может быть текстуробразование в поверхностном слое при облучении СИЭП.

В этой связи целью настоящей работы являлось исследование текстуры, формируемой в перекристаллизованном материале поверхностного слоя деталей из сплава ВТ6 при их облучении СИЭП в режиме плавления.

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы диаметром 24 мм и толщиной 5 мм из сплава ВТ9 [3],

лопаток компрессора ГТД РД33, применяемым на ММП имени В.В. Чернышева. Состояние материала в поверхностных слоях лопаток исследовалось методами: рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и оптической металлографии. Обработка мишеней СИЭП [2] была реализована в ускорителе «Геза-1» в режиме плавления: энергия электронов - 120 кэВ; длительность импульса - 30 мкс; плотность энергии в пучке - 18-20 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 80 см²; неоднородность плотности по сечению пучка - менее 10 %. В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы толщиной 4 мм и диаметром 26 мм, вырезанные из прутков, из которых изготавливаются серийные лопатки вентилятора из сплава ВТ6 ГТД РД33. Состояние материала в поверхностных слоях образцов исследовалось методами: рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгеновского микроанализа (РМА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической металлографии при полном удалении материала поверхностного слоя с помощью тонкого ручного полирования и химического травления. Обработка мишеней СИЭП [1,2] была реализована в ускорителе «Геза-ММП» при следующих режимах: энергия электронов - 120 кэВ; длительность импульса - 30 мкс; плотность энергии в пучке - 18-20 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 80 см²; неоднородность распределения плотности энергии по сечению пучка - менее 10 %. После облучения из мишеней механическим, электрохимическим и химическим методами приготавливались тонкие фольги для определения микроструктуры в объемных слоях и в перекристаллизованном слое на различных глубинах с помощью ПЭМ [3].

Экспериментальные данные и их обсуждение

В рассматриваемом случае поверхностной модификации пучком электронов кристаллизация расплавленного слоя будет протекать с образованием разных текстур в случаях, когда она происходит независимо от подложки или с повторением ориентации ее зерен (рис.1, зона 1); текстура

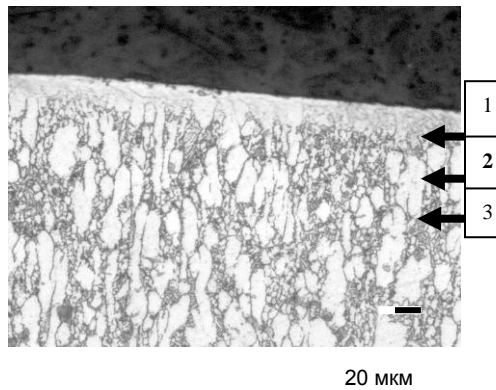


Рис. 1. Микроструктура в поверхностном слое мишеней из сплава ВТ6, подвергнутых обработке СИЭП четырьмя импульсами при энергии электронов - 120 кэВ, длительности импульса - 30 мкс и плотности энергии в пучке - 18-20 Дж/см².

слоя, претерпевшего нагрев до температур β -области с последующей закалкой, будет обнаруживать большее или меньшее рассеяние по сравнению с исходной в зависимости от того, будут ли реализовываться все варианты ориентационного соотношения между β - и α -фазами при $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращениях, ведущих к размножению исходных ориентаций (рис. 1, зона 2). Отклонение наблюдаемых текстур от прогнозируемых указывает на существование эффектов, не учитываемых при априорном анализе ситуации.

Некоторые результаты исследования представлены на рис. 2-4. Из рис. 2 видно, что исходные прутки из титановых сплавов были получены прокаткой в β -области, так что при температуре деформации в них должна была сформироваться текстура изделий с аксиальной симметрией, характерная для металлических материалов с ОЦК-решеткой: с осью растяжения вдоль оси прутка должны совпадать кристаллографические оси $\langle 011 \rangle$. При этом другие оси того же типа располагаются на угловых расстояниях 60° и 90° от оси прутка.

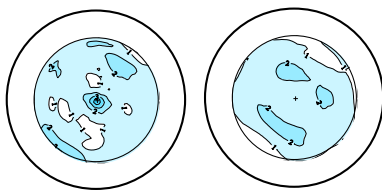


Рис. 2. Прямые полюсные фигуры $\{0001\}$ и $\{11.0\}$ α -фазы необлученного образца из сплава ВТ6.

Последующее охлаждение прокатанного прутка сопряжено с прохождением $\beta \rightarrow \alpha$ превращения при ориентационном соотношении $\{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$, $\langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 11.0 \rangle_\alpha$. В результате зерна образующейся α -фазы имеют такие ориентации, при которых их базисные оси $[0001]$ расположены параллельно осям $\langle 011 \rangle$ исходной β -фазы. Если в исходной β -фазе формируется аксиальная текстура, то та же аксиальная текстура будет наследоваться и α -фазой.

В отношении текстуры исходных прутков остается вопрос, касающийся преобладания в текстуре растяжения остаточной β -фазы компоненты $\langle 001 \rangle$, наблюдаемой на полюсных фигурах необлученных образцов. В этой связи можно сослаться на появление оси $\langle 001 \rangle$ в качестве направления растяжения или прокатки в некоторых сплавах с ОЦК-решеткой, особенно – при повышенных температурах деформации.

Сопряженное с облучением сжатие объясняет формирование в таблетках текстуры, резко отличающейся от исходной. В β -фазе вдоль нормали к оси таблетки, совпадавшей в исходном прутке с направлением растяжения, под облучением устанавливаются оси $\langle 001 \rangle_\beta$ и $\langle 111 \rangle_\beta$, устойчивые в ОЦК-решетке по отношению к деформации сжатием. Соответственно, в текстурах сжатия металлических материалов с ОЦК-решеткой главными являются компоненты, в зернах которых перпендикулярно оси сжатия располагаются плоскости $\{001\}$ и $\{111\}$.

После $\beta \rightarrow \alpha$ фазового превращения при соблюдении указанного выше ориентационного соотношения в зернах образовавшейся α -фазы альтернативно реализуются две возможности: (1) базисные плоскости (0001) отстоят от плоскости поверхности на 45° (и на 90°), (2) плоскости $\{11.0\}$ параллельны плоскости поверхности или отстоят от нее на 60° . (Эти ориентировки устанавливаются при анализе построенных полюсных фигур с помощью стандартных стереографических проекций).

Однако, если текстура растяжения исходного прутка в первом приближении была аксиальной, формирующаяся вместо нее текстура сжатия таковой не является. По-видимому, это связано с особенностями переориентации зерен в условиях осевой деформации. Чтобы из аксиальной текстуры растяжения сформировалась аксиальная текстура сжатия, все зерна должны деформироваться и переориентироваться взаимно независимо. Между тем, первоначальная активизация скольжения лишь в каких-то зернах придает начавшейся деформации асимметричный характер и превращает ее из аксиальной в двухосную. В результате, переориентация зерен, начавших деформироваться позднее первых, каким-то образом адаптируется к их переориентации, так что вместо кольца на полюсных фигурах $\{011\}_\beta$ или производной $(0001)_\alpha$ мы получаем 4 изолированных максимума, соответствующих единственной ориентировке β -зерен, симметричной относительно нормали к поверхности таблетки и устойчивой по отношению к сжатию вдоль этой нормали (рис. 3).

Структурные изменения в поверхностном слое в результате облучения видны из результатов металлографического анализа (рис. 4) и данных ПЭМ [3]. Отсюда непосредственно следует, что в результате высокоскоростной перекристаллизации формируются тонкодисперсная микроструктура с повышенной плотностью дислокаций и текстура сжатия, отличная от исходной аксиальной текстуры. Эти изменения приводят к упрочнению материала в поверхностном слое толщиной до 20 мкм [1].

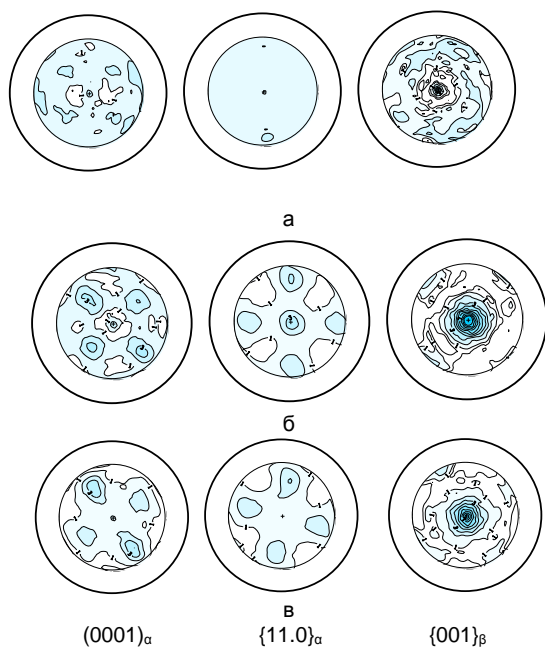


Рис. 3. ППФ (0001), {11.0} α-фазы и {001} β-фазы для поверхностного слоя образцов из сплава ВТ6, подвергнутых облучению электронным пучком при плотности энергии 18-20 Дж/см²: а – съемка с поверхности, б – съемка после удаления поверхностного слоя толщиной 10 мкм, в - съемка после удаления поверхностного слоя толщиной более 20 мкм.

Заключение

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии показано, что облучение СИЭП в режиме плавления приводит к формированию в поверхностном слое толщиной до 20 мкм текстуры сжатия и мелкодисперсной глобулярно-пластинчатой микроструктуры, с преимущественной ориентацией α- α' - α'' пластин параллельно или почти параллельно поверхности. Все это должно привести к повышению усталостной прочности при испытаниях на изгиб.

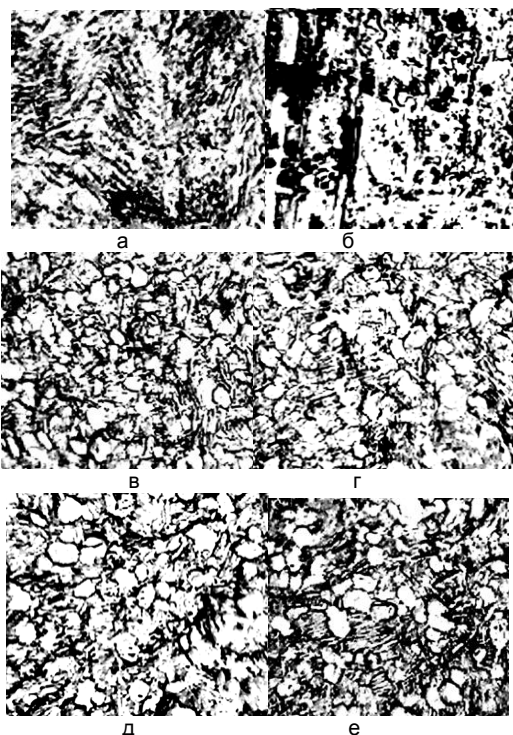


Рис. 4. Микроструктура образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после облучения при плотности энергии 18-20 Дж/см² (б) и после удаления поверхностных слоев толщиной 10 (в), 20 (г), 30 (д) и 40 (е) мкм.

Работа поддержана Минобрнауки РФ.

Список литературы

1. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. Сильноточные электронные импульсные пучки для авиационного двигателестроения. М.: Изд-во Артек, 2012. 292 с.
2. Engelko V, Yatsenko B., Mueller G., Bluhm H.// J. Vacuum. 2001. V. 62. P. 211-214.
3. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А. и др.// Физика и химия обработки материалов. 2012. № 3. С.18-25.
4. Erlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Fesenko V.A. Materials Processing and Texture, Ceramic Transactions. V. 200. 2008. P. 539-546.

CREATION OF TEXTURE INTO SURFACE LAYERS OF TARGETS FROM Ti6Al4V TITANIUM ALLOY DURING THEIR IRRADIATION WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

V.A. Shulov¹), D.A. Teryaev¹), A.N. Gromov¹), G.G. Shirvan'yant¹),
Yu.A. Perlovich²), M.G. Isaenkova²), V.A. Fesenko²)

¹Moscow Aviation Institute,

4 Volokolamskoye shosse, A-80, GSP-3, Moscow 125993, Russia, shulovva@mail.ru

²Moscow Engineering Physics Institute,

31 Kashirskoye shosse, Moscow, 115409, Russia, perlovich@mail.ru

The present paper reviews the X-ray experimental results dedicated to the texture formation into surface layer of gas turbine engine blades from VT6 refractory α+β-titanium alloy as a result of irradiation with intense pulsed electron beams.

TRACK INTERFERENCE IN SWIFT HEAVY ION IRRADIATED Al_2O_3

J.H. O'Connell¹), R.A. Rymzhanov²), V.A. Skuratov²), N.S. Kirilkin²), J.H. Neetling¹)

¹)Centre for HRTEM, University Way, Summerstrand, Port Elizabeth, South Africa,
jacques.oconnell@gmail.com

²)Flerov Laboratory for Nuclear Research, Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru

The morphology of latent ion tracks induced by high energy heavy ions in Al_2O_3 have been studied using a combination of high resolution TEM (HRTEM), exit wave reconstruction, geometric phase analysis and numerical simulations. Single crystal α - Al_2O_3 crystals were irradiated with 167 MeV Xe ions along the c-axis to fluences between 1×10^{10} and $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Planar TEM lamella were prepared by FIB and geometrical phase analysis was performed on the phase image of the reconstructed complex electron wave at the specimen exit surface in order to estimate the latent strain around individual track cores. In addition to the experiments, the material excitation in a SHI track was numerically simulated combining Monte-Carlo code describing the excitation of the electronic subsystem with classical molecular dynamics of the lattice atoms. Experiment and calculation both demonstrated that the relaxation of the excess lattice energy results in the formation of a cylinder-like disordered region of about 4 nm in diameter consisting of an underdense core surrounded by an overdense shell. Modeling of the passage of a second ion in the vicinity of this disordered region revealed that this damaged area can be restored to a near damage free state. The estimation of a maximal effective distance of recrystallization between the ion trajectories yields values of about 6 - 6.5 nm which are of the same order of magnitude as those estimated from the saturation density of latent ion tracks detected by TEM.

Introduction

In this paper we continue the TEM study of the morphology of latent tracks induced by high energy heavy ions in Al_2O_3 started in [1], and complement it with results on the size and shape of the latent strain field around single ion tracks using high resolution TEM (HRTEM) and classical molecular dynamics (MD) modeling. Recently, it was shown that the kinetics of valence band holes in insulators plays an important role in SHI track creation [2]. It was demonstrated that coupling of only the excited electrons to the lattice does not provide sufficient energy for a detectable structure transformations in SHI tracks. Only when the excess energy of valence band holes was included, the track radii formed in the modeling were similar to those found in experiments [1]. In the present work we compare the MD results to experiment and try to estimate the effective radius of the dynamic ion track produced by 167 MeV Xe ions representing the area over which the structure of existing latent tracks could be affected.

Experimental

Single crystal α - Al_2O_3 crystals were irradiated with 167 MeV Xe ions to fluences in the range 10^{10} – 10^{13} cm^{-2} . TEM lamellae were prepared using an FEI Helios Nanolab 650 FIB. Milling and initial thinning was performed with 30 keV Ga ions and final polishing was performed using 1 kV Ga ions. Lamellae were imaged using a third order image corrected JEOL ARM-200F TEM operating at 200 kV. Electron exit wave reconstruction was performed on through focal series HRTEM micrographs using the FTSR plugin for Digital Micrograph by HREM Research inc [3]. Local strain maps were computed from the phase component of restored electron exit waves using the GPA plugin for Digital micrograph from HREM Research inc [4]. In addition to the experiments, the excitation of α - Al_2O_3 in a SHI track was simulated with the help of classical molecular dynamics using the classical MD code LAMMPS [5]. The velocity distribution of the Al and O atoms in proximity around the ion trajectory was obtained from a Monte-Carlo

model describing the excitation of the electronic subsystem of a target inside a SHI track [6].

Results and Discussion

Figure 1 shows a BF TEM micrograph recorded along the c-axis of an Al_2O_3 crystal irradiated with $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Xe ions. Some of the tracks are clearly visible while older tracks appear as faint background spots.

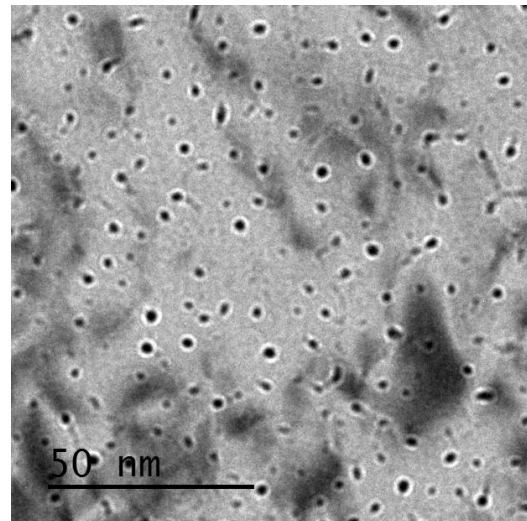


Fig. 1. Plan view BF TEM micrograph of 167 MeV Xe ion latent tracks along the c axis in Al_2O_3 .

Figure 2 shows the result of counting individual tracks in micrographs such as these for fluences between 2×10^{12} and $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The data suggests a saturation track density around $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ which corresponds to an effective radius of influence within which previous tracks will be recovered of about 5.4 nm.

Figure 3 shows high resolution image of single Xe ion track in alumina. Using a reconstructed phase image of the complex electron wave at the exit surface of α - Al_2O_3 crystal irradiated with $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ Xe ions we computed lattice dilation in the basal plane. It was found that track region consists a low

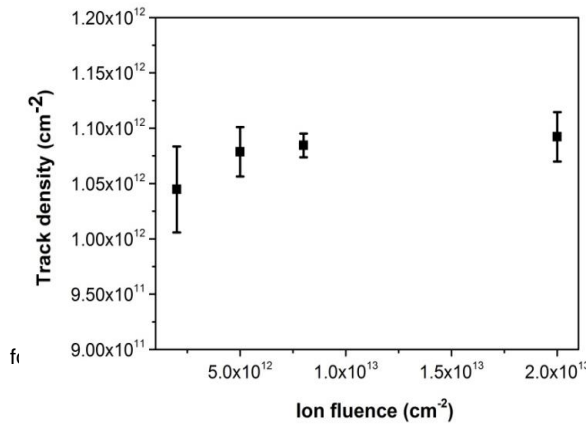


Fig. 2. TEM observed track density versus ion fluence for 167 MeV Xe in Al₂O₃.

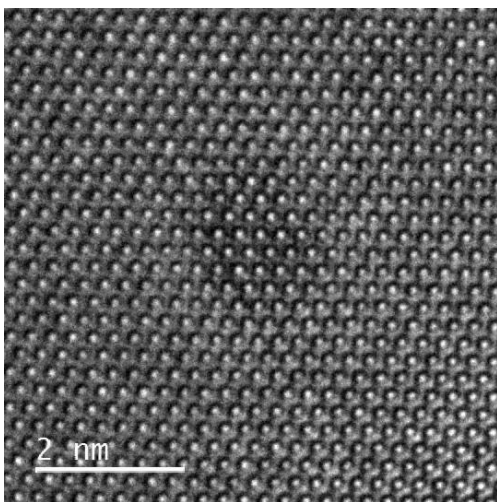


Fig. 3. HRTEM image of 167 MeV Xe ion track in Al₂O₃.

density core with a radius of about 1 nm surrounded by a ~2 nm radius shell of slightly higher than average density.

Figure 4a shows the result of simulation after the passage of a 167 MeV Xe ion along the c axis in an Al₂O₃ crystal. The highly disordered region has a diameter of about 1.7 nm. Figure 4b shows the same system after passage of a second 167 MeV Xe ion at a distance of 2.9 nm from the original trajectory. It is clear from the figure that the original track has been almost fully recovered by the energy transfer of the second ion. Also noticeable is the size difference between the first and second ion track with the second track being significantly larger. Recent results on SrTiO₃ [7] shows enhanced track formation in the presence of existing defects caused by low energy ion implantation. The authors suggest that this is due to a reduction of thermal conductivity and an increase in electron-phonon coupling due to the defects which consequently enhances the local thermal spike due to the passage of a swift heavy ion. A similar effect might in part be responsible for the larger track diameters of the second ions observed our simulations. However, our simulation box is relatively small and the second ion passes relatively close to the cooled edges of the simulation box as compared to the first ion. This can affect the size and

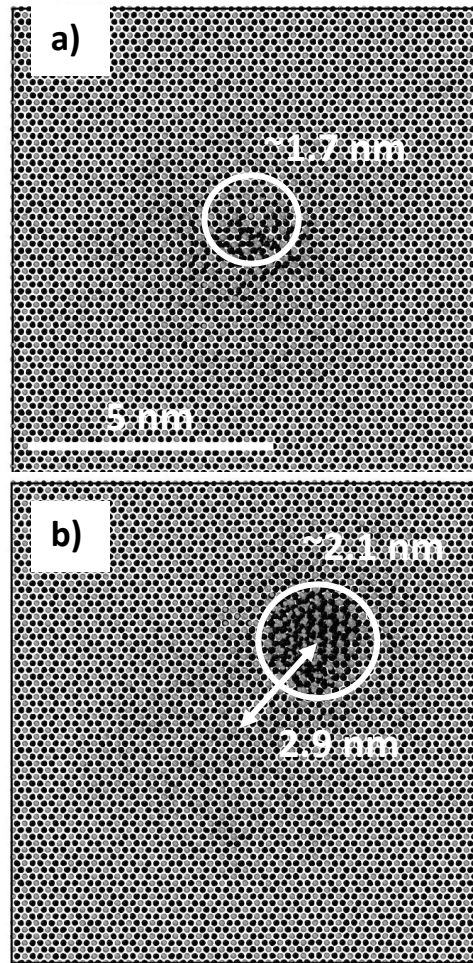


Fig. 4. (a) Simulated ion track in Al₂O₃ after passage of a 167 MeV Xe ion. (b) The same system as in (a) after passage of a second 167 MeV Xe ion 2.9 nm from the first. The first track is almost completely recovered and a significant size difference exists between the two tracks. Al atoms are blue dots and O atoms are red dots.

shape of ion tracks far from the center of the simulation box. Whether the increase in size is due purely to this effect or a combination of the effect of pre-existing damage and the proximity to the simulation box edge is not clear at present but will be reported on in a follow up article. This simulation of the second ion passage was repeated several times with increasing separation between trajectories in order to estimate the effective radius of influence outside of which the initial track was not significantly affected. This distance was found to be approximately 6 – 6.5 nm. The corresponding maximal density of ion tracks is $\sim 8.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, which is in a good qualitative agreement with the experimentally observed saturated ion track density of $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Difficulty in identifying faint tracks from TEM micrographs probably leads to a slight under estimation of the saturation track density and thus over estimation of the radius of influence through this method. The proximity of the second ion track to the cooled edges of the simulation box will lead to a higher rate of energy removal from the system and could possibly reduce the radius of influence inferred from this technique.

Figure 5a shows a plot of normalized density as a function of radial distance from the track center for the MD simulation shown in figure 4. The curve was computed by calculating the average density of cylindrical layers of a given radius centered on the track and thus represents full 3D density. Figure 5b shows a plot of $1 - \text{mean basal plane dilation}$ as a function of radial distance from the estimated track center for two experimentally observed Xe tracks. This data contains information only in the basal plane and thus the y axes in the two plots are not directly comparable. However, the general shape and size of the density fluctuation of simulation and experiment are in good agreement. The simulated track core size falls within the variation of the experimentally observed and computed core sizes, as does that of the overdense shell. The lower density nature of the core and higher density shell is also reflected in both (a) and (b).

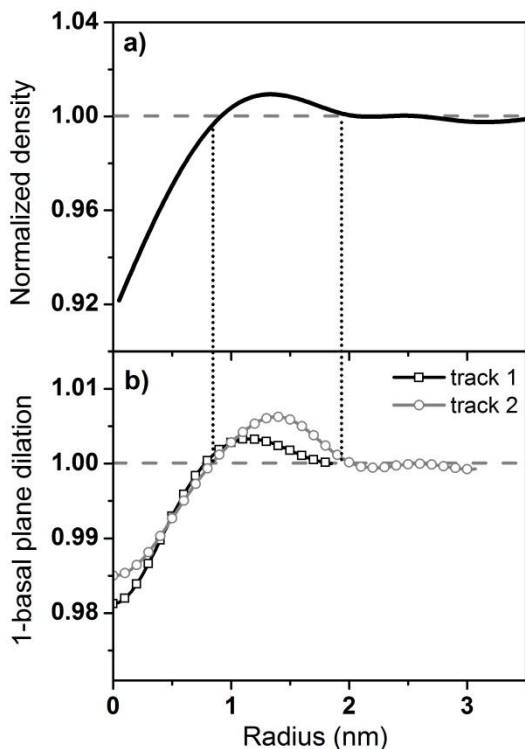


Fig. 5. (a) Normalized density variation as a function of radial distance from the track center as calculated from MD simulation. The values at the very center of the track (distance ~ 0) are not statistically accurate due to the low number of atoms. (b) Two experimental plots of $1 - \text{mean basal plane lattice dilation}$ as a function of radial distance from the track center.

Conclusion

The results of this investigation suggest that the size and shape of the strain field around latent tracks of 167 MeV Xe ions in Al_2O_3 was studied using HRTEM and compared with the results of MD simulation. Good coincidence was observed between simulation and experiment indicating an applicability of used theoretical approach. TEM and MD agree well on the radii of 167 MeV Xe latent track cores (1.7–2.1 nm) and shell diameters of 3.7 – 5 nm, as well as on the magnitude of the strain inside track cores ($\sim 1.5 - 2\%$). This underdense core is surrounded by an overdense shell where the increase in density is less than 1% above that of unstrained material. The synergy of the experimental and simulation studies of the structure of 167 MeV Xe ion tracks revealed a probable reason for the observed saturation of the track density. This effect arises from partial annealing of the overlapping ion tracks. The effective distance of track recrystallization is about 6 - 6.5 nm (from simulation) is in a qualitative agreement with the experimentally deduced value of ~ 5.4 nm.

Acknowledgments

The work was sponsored in part by the National Research Foundation of South Africa. We acknowledge using computational resources of MCC NRC "Kurchatov Institute" (<http://computing.kiae.ru/>) and CICC LIT JINR (<http://lit.jinr.ru/>).

References

1. Skuratov V.A. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2014. V. 326. P. 223.
2. Terekhin P.N. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2015. V. 354. P. 200.
3. Meyer R.R., Kirkland A.I., Saxton W.O. // Ultramicroscopy. 2002. V. 89. P. 109.
4. Hytch M.J., Snoeck E., Kilaas R. // Ultramicroscopy. 1998. V. 74. P. 131.
5. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 1177. P. 1.
6. Rymzhanov R.A. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2014. V. 326. P. 238.
7. Weber W.J. // Scientific Reports, DOI: 10.1038/srep07726.

FORMATION OF GaN NANOCRYSTALS IN SiO₂/Si

Elke Wendler¹⁾, Paul Gerlach¹⁾, Philipp Lorenz¹⁾, Steffen Wolf¹⁾, Maria Katsikini²⁾,
Kyriakos Filintoglou²⁾, S. Ves²⁾, Eleni Paluora²⁾, Katharina Lorenz³⁾,
Luidmila Vlasukova⁴⁾, Oleg Milchanin⁴⁾, Fadei Komarov⁴⁾

¹⁾Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik

Max- Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany, elke.wendler@uni-jena.de

²⁾Aristotle University of Thessaloniki, School of Physics, 54124 Thessaloniki, Greece

³⁾Instituto Superior Técnico, Campus Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10,
2695-066 Bobadela LRS, Portugal

⁴⁾Belarusian State University, 4, Nezavisimosti ave. 4, Minsk, 220030, Belarus

Ga and N ions were implanted into a silicon dioxide layer on crystalline silicon. Ion energies were adjusted for obtaining an overlap of the depth profiles at a depth close to the surface. The chosen ion fluences result in maximum concentrations of about 9at.%. Rapid thermal annealing with halogen lamps was performed in nitrogen/ammonia ambient. Optimum annealing conditions for retaining the implanted species within the samples were found to be 1000°C and times between 30 and 120 s. Formation of Ga-N bonds was demonstrated by extended X-ray absorption fine structure measurements. Best results were obtained after annealing at 1000°C for 90 s. In this case pictures of cross section transmission electron microscopy show dark areas which are related to the higher mass of Ga atoms. High-resolution pictures reveal the existence of nanocrystals.

Introduction

Silicon (Si) is still the most widely used semiconductor for device production. Accordingly there is a continuous interest in research for broadening the application of this well developed technology to new types of devices or applications. For obtaining new functionalities nanostructures are often useful. Nanoprecipitates of nanocrystals can be generated by ion implantation and subsequent thermal annealing in Si or in SiO₂ on Si wafers (SiO₂/Si) (see e.g. [1,2] and references therein). The advantage of these processes is their compatibility to the classical Si technology. Furthermore, there is also a more general interest in understanding the physical processes of formation of nanocrystals by ion implantation and subsequent annealing. In this contribution the production of GaN nanocrystals in SiO₂/Si is investigated.

Experimental Conditions

Thermally oxidised Si wafers were subsequently implanted first with 180 keV Ga and second with 50 keV N ions. The ion energies were chosen in order to obtain a good overlap between the depth distributions of the two ion species. The applied ion fluences of 6×10^{16} Ga/cm² and 7.5×10^{16} N/cm² result in a peak Ga and N concentration of about 8at.% and 9at.%, respectively. An excess N concentration is chosen to account for the higher probability of N loss during annealing [3]. Implantation was performed at nominal room temperature with fluxes below 6×10^{12} cm⁻²s⁻¹. The implanted samples were annealed using rapid thermal annealing (RTA) with flash lamps. The temperature varied between 1000 and 1300°C for times between 30 and 600s. To avoid N loss during annealing, the atmosphere during RTA was a mixture of 50% N₂ and 50% ammonia [3]. Own experiments as well as results in Ref. [3] showed strong N loss during annealing without ammonia.

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) with He ions was used to measure the amount of Ga and N after implantation and annealing. For enhancing the visibility of N, the enhanced non-Rutherford scattering cross section of He on N around 3.6 MeV He ion energy was used [4]. The formation of GaN

bonds was studied with X-ray absorption at the Synchrotron Radiation Storage Ring: BESSY (Berlin) and by Raman spectroscopy. Furthermore, transmission electron microscopy (TEM) was employed for demonstrating the formation of nanoclusters or nanocrystals.

Results and Discussion

Figure 1 shows a typical set of RBS spectra for 3.6 MeV He ions backscattered on implanted SiO₂/Si after annealing at 1000°C for different times. Backscattering on the SiO₂ layer occurs at channel number 235-295 (Si part) and 125-190 (O part). The signal of the implanted Ga atoms is seen at channel numbers 400-420 and that of N atoms around 153. The signal from the Si substrate starts at channel 235. The different height in this part is due to channeling effects in the crystalline Si substrate.

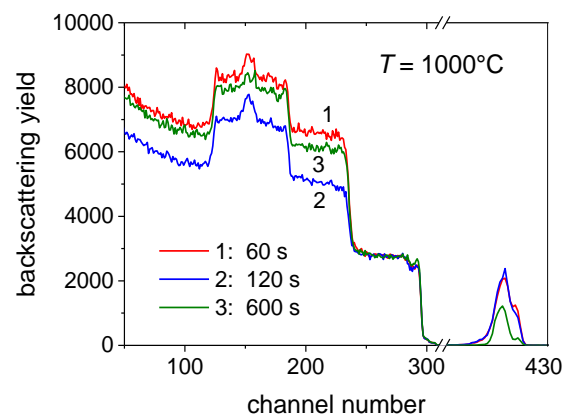


Fig. 1. RBS spectra of 3.6 MeV He ions for Ga and N ions implanted SiO₂/Si after annealing at 1000°C for different times. The thickness of the oxide layer was about 1 μm.

In order to investigate the amount of Ga and N atoms remaining in the samples after annealing, the corresponding peaks in the RBS spectra were integrated. For Ga, the spectra measured with 1.4 MeV He ions were used. For N, the peak in the 3.6 MeV spectra was subtracted from the background before

integration. In Fig. 2 the integrated yields are shown normalised to the value after implantation. Part (a) demonstrates the effect of temperature for a fixed time of 30 s. Part (b) shows the results for a fixed temperature of 1000°C as a function of annealing time.

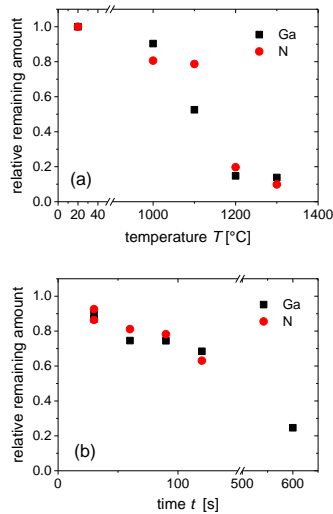


Fig. 2. Relative amount of Ga and N atoms remaining after annealing (a) as a function of temperature for a fixed time of 30 s and (b) as a function of time for a fixed temperature of 1000°C.

From the results shown in Fig. 2 optimum annealing conditions were found to be 1000°C and times between 30 and 120 s. For the samples annealed under these conditions EXAFS (extended X ray absorption fine structure) measurements were performed to search for Ga-N bond. The corresponding Fourier transform amplitudes are shown in Fig. 3. From the comparison of the curves with that measured for crystalline bulk GaN, the occurrence of Ga-N bonds is clearly evident. A detailed analysis of the data reveals closest agreement with bulk GaN for the sample annealed for 90 s. In this case the number of nearest and second nearest neighbours was 4.2 and 10.2, respectively, compared to 4 and 12 for bulk GaN. The occurrence of GaN was further confirmed by Raman spectroscopy. The spectra measured after annealing show a weak band of nanocrystalline GaN around a Raman shift of 735cm^{-1} (not shown).

Fig. 4 shows a first cross section TEM picture of sample annealed under optimum conditions. The occurrence of nanocrystals is clearly evident.

Conclusion

GaN nanocrystals were formed in SiO_2/Si by ion implantation of Ga and N atoms and subsequent RTA. Optimum conditions were found to be 1000°C and 90 s in nitrogen/ammonia ambient. The occurrence of Ga-N bonds was detected by EXAFS. For these annealing conditions, cross section TEM reveals clusters containing heavy elements such as Ga. A preliminary high-resolution picture shows a

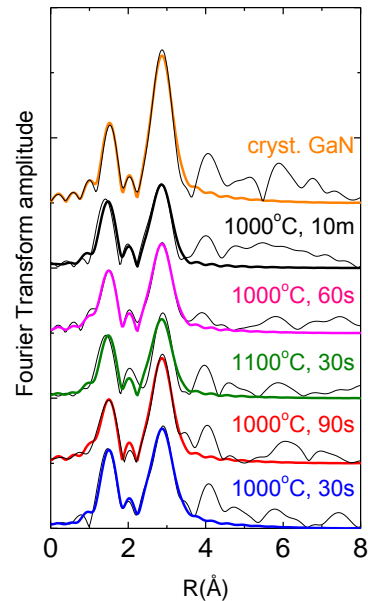


Fig. 3. Fourier transform amplitudes of EXAFS spectra (color thick lines: fitting, black thin lines: experiment). For comparison a curve for crystalline GaN is shown (see upper panel of the figure).

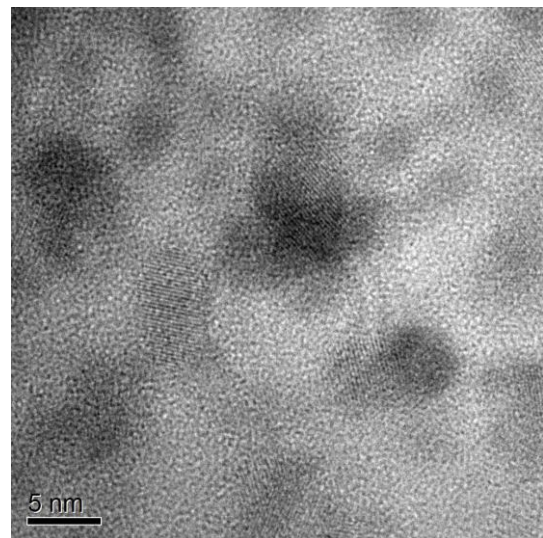


Fig. 4. Cross section TEM picture of Ga and N implanted SiO_2/Si after annealing at 1000°C for 90 s.

crystalline structure within these clusters which most probably can be related to GaN.

References

1. Komarov F., Vlasukova L., Greben M., et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B. 2013. V. 307. P. 102.
2. Komarov F. F., Vlasukova L. A., Milchanin O. V.; et al. // J. Appl. Spectroscopy. 2014. V. 80. P. 855.
3. Borsella E., Garcia M.A., Mattei G., Maurizio C., Mazzoldi P., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 4467.
4. IAEA supported date base: <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>.

ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ В ПОЛУЧЕНИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОЛОК. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

С.А. Бедин^{1, 2)}, В.В. Коротков^{1, 3)}, К.В. Фролов¹⁾, Д.Л. Загорский¹⁾

¹⁾Институт кристаллографии РАН,

Ленинский пр., 59, Москва, Россия, dzagoprskiy@gmail.com

²⁾ФГБОУ ВПО «Московский педагогический государственный университет»,

ул. Малая Пироговская д.1, стр. 1, Москва, Россия, fnao@mpgu.edu

³⁾РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Россия

В работе исследованы некоторые особенности использования трековых мембран в матричном синтезе металлических нанопроволок. Были получены массивы нанопроволок из железа и железо-кобальтового сплава. Получены Мёссбауэровские спектры для нанопроволок из чистого железа и показано, что при малых напряжениях роста и, соответственно, при низких скоростях роста, полученный материал представляет из себя альфа-железо. Увеличение ростового напряжения приводит к изменению структуры и/или захвату примесей из раствора. Для нанопроволок из железо-кобальтового сплава показано существование двух положений атома железа в структуре.

Введение

Среди множества методов получения наноматериалов особое место занимает метод матричного синтеза. Суть метода состоит в заполнении требуемым материалом пор заданной геометрии в заранее приготовленной матрице. При этом матрицы, материалы и способы заполнения могут быть различны. В качестве матриц используются обычно два типа пористых структур – мембраны из пористого оксида алюминия и полимерные трековые мембраны. В настоящей работе применялся второй тип матриц - трековые мембраны (ядерные фильтры). Параметры поровых каналов (геометрия) в таких матрицах могут регулироваться на этапе их получения.

Наиболее распространённым методом синтеза является гальваническое заполнение металлом пор таких мембран [1, 2]. В свою очередь, гальванический процесс осаждения металла также представляет широкие возможности для управления параметрами получаемых реплик (слепков, металлических микро- или нанопроволок). Получение и изучение массивов нанопроволок (НП) из магнитных материалов, таких как кобальт, никель и железо [3-6], вызывает повышенный интерес исследователей из-за широких перспектив применения подобных объектов в новых устройствах хранения информации с высокой плотностью записи, магниторезистивных и магнитооптических устройствах малого размера [5, 7-9]. Изучению процесса электроосаждения кобальта и никеля посвящены и работы авторов [6-10]. Одной из первых работ, посвященных матричному синтезу НП железа, была статья [11]. В работах [12, 13] были выполнены мёссбауэровские исследования для массивов НП из железа, полученных в матрице из пористого оксида алюминия. В наших работах [14, 15] описаны результаты синтеза, исследования структуры и Мёссбауэровского спектра НП из железа.

До недавнего времени преимущественно синтезировались и исследовались НП из одного металла. В последнее время возрос интерес к многокомпонентным НП. Представляется интересным изучение НП из двух (а также трёх и четы-

рёх) металлов (сплавы и гетероструктуры). При переходе к многокомпонентным материалам появляется возможность изменения свойств, получаемых НП за счет изменения состава. Отметим, что многие закономерности таких процессов детально изучены для объёмных материалов и/или при осаждении пленок и осаждение металлов в порах представляет особый интерес.

Методика эксперимента

В работе в качестве матриц были использованы трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм, полученные в ЛЯР (ОИЯИ, г. Дубна). Диаметры пор варьировались от 100 нм до 300 нм.

Гальваническое осаждение железа достаточно сложный процесс из-за нестабильности электролита вследствие окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} кислородом из воздуха. Эта реакция нежелательна, т.к. склонность ионов Fe^{3+} к сильному гидролизу приводит к включению в металлический осадок примеси кислорода в виде соединений гидроксидов железа. Гидролиз особенно активен в прикатодной области, где происходит подщелачивание из-за выделения водорода. Негативный эффект от подщелачивания можно уменьшить повышением кислотности раствора, применением буферных добавок (например, соли алюминия). Аскорбиновая кислота или другие восстановители (антиоксиданты) помогают предотвратить окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Нами были апробированы несколько электролитов с различным содержанием вышеупомянутых компонентов, и в результате был выбран для использования электролит следующего состава: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 200 г/л, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ – 50 г/л, аскорбиновая кислота – 2 г/л. Гальванический процесс проводили при комнатной температуре при pH 2.5, использовался режим электроосаждения при фиксированном потенциале (в пределах от -600 до -1050 мВ) с регистрацией зависимости тока от времени. Электроосаждение проводили в трёхэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения ($E=220$ мВ). Полученные результаты (хроноамперограмма процесса осаждения железа в

матрицу с порами диаметром 200 нм) представлены на рис. 1.

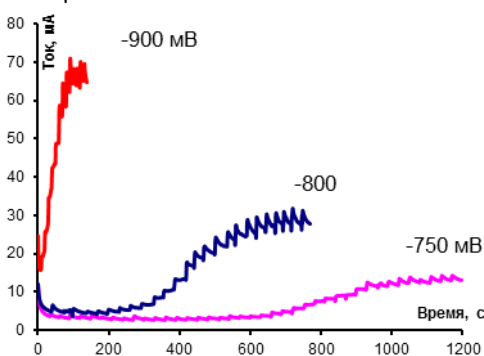


Рис. 1. Зависимость величины тока от времени электроосаждения железа при различных напряжениях -750, -800 и -900 мВ. Диаметр пор 200 нм, температура 20° С.

Показано, что увеличение температуры значительно ускоряет процесс: при температуре 60° С заполнение пор происходит примерно в пять раз быстрее. Из экспериментов следует, что перемешивание электролита в процессе электроосаждения значительно ускоряет процесс. Нами применялось импульсное перемешивание.

Для получения НП из железо-кобальтового сплава был использован смешанный хлоридно-сульфатный электролит с соотношением компонентов $Fe^{2+} : Co^{2+} = 0,54 : 0,18$ моль/л, при pH=1,2 и при комнатной температуре. Процесс проводился при различных потенциалах от -750 до -900 мВ (относительно стандартного водородного электрода). Электроосаждение железо-кобальтовых НП вели в потенциостатическом режиме. Скорости роста НП при этих условиях достаточно высокие и составляют 2 мкм/мин, 6 мкм/мин и 25 мкм/мин соответственно. В последнем случае предполагается образование НП не сплошной структуры.

По виду хроноамперограмм был сделан вывод, что электроосаждение сплава Fe-Co в поры ТМ подчиняется тем же закономерностям, что и рост НП из отдельных металлов. Процессы заполнения пор различных диаметров (100 нм и 300 нм) не имеют принципиальных отличий.

Для контрольных измерений было проведено также гальваническое осаждение железо-кобальтового сплава на плоскую поверхность. (Процесс проводился из электролита того же состава и при тех же условиях, при напряжении 800 мВ).

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе TESLA BS-340 и JEOL стандартным методом в режиме вторичных электронов. По полученным фотографиям оценивали степень заполнения пор металлом.

Мёссбауэровская спектроскопия проводилась на стандартном спектрометре MS-1104Em. Использовался источник гамма-квантов $^{57}Co(Rh)$, абсорбционные спектры на ядрах ^{57}Fe были получены при комнатной температуре. Изомерные сдвиги измерялись относительно стандартного мёссбауэровского поглотителя металлического $\alpha-Fe$.

Результаты эксперимента

Пример получаемых спектров для образца с диаметром пор 100 нм представлен на рис. 2.

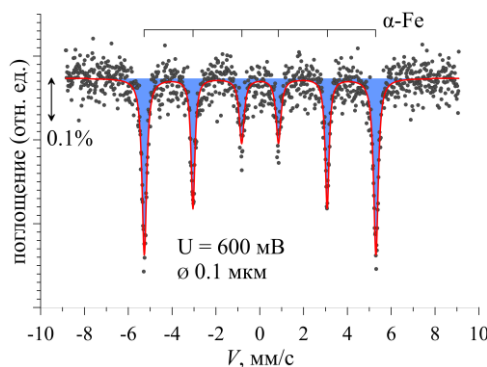


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр образца, полученного при напряжении -600 мВ.

Характер спектров НП сильно меняется при увеличении ростового напряжения: для образца, выращенного при минимальном напряжении (-600 мВ) (рис. 2), спектр близок к спектру (секстету) для чистого альфа-железа. Повышение напряжения приводит к изменению этого соотношения, что позволяет сделать предположения, о том, что растущее железо захватывает примеси из раствора. В последнем образце секстета железа (напряжение осаждения – 1050 мВ) не обнаружено. Это может свидетельствовать о том, что при этом напряжении атомы железа не заполняют поры мембраны. Как было показано в [14] отсутствие железа в этом образце также подтверждается результатами энергодисперсионного элементного анализа. Возможно, что при высоких напряжениях осаждения процессу роста мешает образующийся водород.

Мёссбауэровские спектры НП из железо-кобальтового сплава представлены на рис. 3.

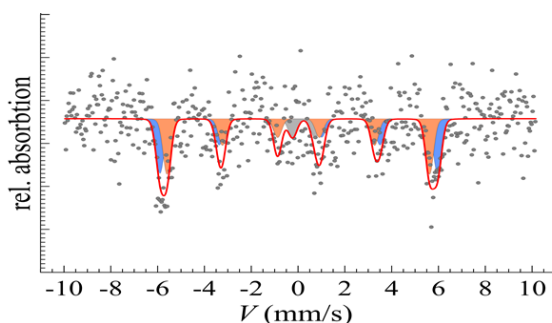


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр массива железо-кобальтовых нанопроволок в порах трековой мембраны.

Показано, что спектры образцов могут быть представлены как суперпозиция двух магнитных секстетов с близкими сверхтонкими мёссбауэровскими параметрами. Значения сверхтонкого магнитного поля и изомерного сдвига соответствуют литературным данным для бсс фазы железа в объемных сплавах Fe-Co [16, 17]. Значения сверхтонких параметров для двух образцов близки друг другу, что указывает на формирование в порах трековых мембран сплава Fe-Co, сходного по свойствам с объемной фазой. Кроме того, ре-

зультаты предварительных мёссбауэровских экспериментов указывают на существование двух различных состояний ионов железа с близкими параметрами.

Заключение

В работе исследованы особенности электроосаждения как чистого железа, так и железо-кобальтового сплава в поры трековых матриц. Подобраны составы электролита и режимы гальванического осаждения. Для чистого железа показано, что получение НП со структурой альфа-железа возможно при величинах потенциалов до – 900 мВ (при условии перемешивания раствора). Показано, что хроноамперограммы двойного сплава сходны в общих чертах с таковыми для однокомпонентного состава (чистого железа). С помощью Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что фазовый состав НП в основном отвечает чистому металлическому альфа-железу, а их магнитные свойства характерны для объемного материала. Для двухкомпонентного соединения Мёссбауэровская спектроскопия позволила установить сходство со спектрами однокомпонентных НП. Вместе с тем впервые обнаружено существование двух положений железа.

Благодарности

Работа поддержана грантами РФФИ 14-12-00848 и РФФИ 15-08-04949. Авторы также выражают благодарность В.В.Артёмову (ИК РАН) за проведение части исследований на РЭМ и П.Ю.Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов трековых мембран.

Список литературы

1. Martin C.R. // Science. 1994. V. 266.
2. Sun L., Seanson P.C., and Chien C.L. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. R6463.
3. Peng Y., Zhang H.L., Pan S.L., and Li H.L. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 7405.
4. Yin A.J., Li J., Jian W., Bennett A. J., and Xu J. M. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 7. P. 1039.

5. Metzger R.M., Kononov V.V., Sun M., Xu T. et al. // IEEE Transact. on Magnet. 2000. V. 36. № 1. P. 30.
6. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. № 4. Т. XIX. С. 23-28.
7. Dubois S., Beuken J.M., Piraux L., Duvail J.L. et al. // J. Magn. Mater. 1997. V. 165. P. 30.
8. Duan X., Huang Y., Cui Y., Wang J., and Lieber C.M. // Nature. 2001. V. 409. P. 66.
9. Lupu N. Electrodeposited Nanowires and Their Applications. InTech. 2010.
10. Загорский Д.Л., Коротков В.В., Бедин С.А., Березкин В.В., Виленский А.И., Кудрявцев В.Н., Мчедлишвили Б.В. Трековые каналы в полимерной матрице: особенности электроосаждения различных металлов. // 10-я Международная конференция Взаимодействие излучения с твердым телом. (Минск, Беларусь, 24-27 сентября 2013 г.), Материалы конференции. С. 113.
11. Dobrev D., Vetter J., Angert N., and Neumann R. // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 729.
12. Zhan Q., He W., Ma X., Liang Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 20. С. 4690.
13. Zhan Q., Gao J. Liang Y., Di N. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024428.
14. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С., Коротков В.В., Бедин С.А., Сульянов С.Н. Артёмов В.В., Мчедлишвили Б.В. Синтез, фазовый состав и магнитные свойства нанопроволок железа, полученных в порах полимерных трековых мембран // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. Вып. 10. С. 656 – 663.
15. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. № 1. С. 24–33.
16. Johnson C.E., Ridout M.S. and Cranshaw T.E. Proc. Phys. Soc. 1963. V. 81. P. 1079-1090.
17. Chisholm C., Kuzmann E., Doyle O., El-Sharif M., Stichleitner S., Homonnay Z., Sólymos K., Vértes A. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2005. V. 266. № 3. P. 533–542.

TRACK ETCHED MEMBRANE OBTAINING IRON NANOWIRES SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES

S.A. Bedin^{1,2}, V.V. Korotkov^{1,3}, K.V. Frolov¹, D.L. Zagorskiy¹

¹Institute of Crystallography, Moscow, Leninski prosp.,59, dzagoprskiy@gmail.com

²Moscow State Pedagogical University, Moscow, M.Pirogovskaya,1/1, fnano@mpgu.edu

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Miusskaya sq. 9

Track membranes were used as the matrixes for template synthesis of metal nanowires. The ensembles of pure-iron wires and iron-cobalt alloy wires were obtained and processes of electrodeposition were investigated. The Mossbauer spectra for Fe-nanowires were obtained and it was shown that for low growing voltage (and, therefore, for slow growing speed) the obtained material is α -Fe. The increasing of growing voltage leads to changing of the structure. For iron-cobalt nanowires two positions of iron-atoms in the structure were found.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПОТОКИ ЧАСТИЦ В ЭРОЗИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, лаборатория лазерной плазмоспециалистики,
ул. Курчатова, 7, Минск, 220045, Беларусь, puzyrev.bs.by

Показана возможность сепарирования продуктов разрушения графитовой мишени при воздействии на нее импульсного лазерного излучения. Найдены условия формирования потоков частиц углерода с преимущественным содержанием ионной компоненты.

Введение

В практических приложениях, особенно при лазерно-плазменном осаждении, необходимо иметь информацию о характеристиках эрозионного факела. Известна существенная роль энергетического спектра ионов при осаждении тонких пленок физическими методами, в частности при лазерно-плазменном осаждении. Очень важной в этих процессах является возможность управления энергетическим спектром ионов, который оказывает существенное влияние на характеристики осаждаемых пленок. Определение энергетических параметров факела (энергетический спектр ионов, электронная температура, плотность), их зависимость от энергии лазерного импульса, пространственная эволюция и угловая зависимость представляют особый интерес при использовании импульсного лазерного осаждения тонких алмазоподобных углеродных пленок. Изменение параметров факела во времени и в процессе его движения от мишени к подложке дают информацию о кинетике различных частиц и скорости их распространения [1].

Методика эксперимента

Для воздействия на мишень был использован импульсный YAG:Nd³⁺ лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса по полувысоте $\tau = 20$ нс. Мишень устанавливалась под углом 45° к оси лазерного пучка. Измерение проводилось в вакууме при давлении остаточных газов $\sim 10^{-3}$ Па. Мишень вращалась со скоростью 2 об/мин, чтобы предотвратить образование глубокого кратера на поверхности мишени, что может сказаться на пространственной форме эрозионного факела.

Мишень была изготовлена из высокоориентированного пиролитического графита марки УПВ1.

В качестве зонда использовалась медная пластина размером (50x80 мм). Между зондом и мишенью устанавливалась управляющая сетка толщиной проволоки 0.5 и с размером ячейки 2 мм.

Измерение временных параметров факела производилось с помощью осциллографа Tektronix TDS2022B.

Результаты и их обсуждение

В данной работе исследования эрозионного лазерного факела графитовой мишени производились с помощью зондовых измерений [1]. Общая схема эксперимента изображена на рис. 1.

При воздействии излучения лазерного импульса (1) на мишень (2) с плотностью мощности

$\sim 5.6 \cdot 10^8$ Вт/см² формируется плазменный факел (3), ось симметрии которого перпендикулярна поверхности мишени. Параллельно поверхности мишени на расстоянии 6 см от ее поверхности расположена сетка (4) после которой продукты разрушения попадают на зонд (подложку), расположенный на расстоянии 12 см от мишени.

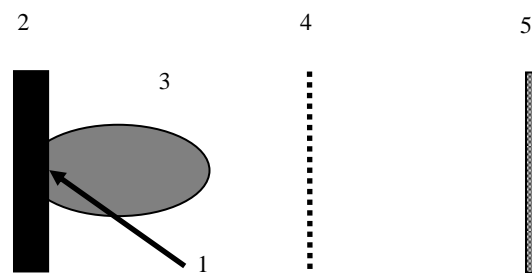


Рис. 1. Общая схема эксперимента:

1 - лазерное излучение; 2 – графитовая мишень; 3 - эрозионный факел; 4 – сетка; 5 – зонд (подложка).

Результаты измерений представлены на рис. 2. В отсутствие сетки сигнал с зонда представлен на рис. 2а. Как видно из рисунка в эрозионном лазерном факеле формируется двойной электрический слой [2]. Первоначально зонд регистрирует быстрые электроны, затем ионы. В конце процесса на зонд поступают медленные электроны остывшей лазерной плазмы. На рис. 2б представлены кривые изменения тока на управляющей сетке (2) и на зонде (подложке) (1) при подаче на сетку по отношению к лазерной мишени положительного потенциала 3 В. Как видно из рисунка, все электроны притягиваются сеткой, и на зонд попадают только ионы. Энергия электронов в этом случае такова, что все электроны притягиваются положительным потенциалом сетки и через сопротивление нагрузки стекают на заземление. При этом энергия ионов такая, что при достижении положительно заряженной сетки они отклоняются от проволоки к центру ячейки, затем несколько замедляются и пролетают через сетку, попадая на зонд.

При увеличении положительного потенциала на управляющей сетке часть ускоренных электронов пролетает через центр ячейки сетки, так как там минимальный потенциал. Их скорость такова, что позволяет по инерции пролетать сетку и продолжать движение к зонду (рис. 2в и г). При этом с увеличением положительного потенциала на управляющей сетке скорость ионов несколько

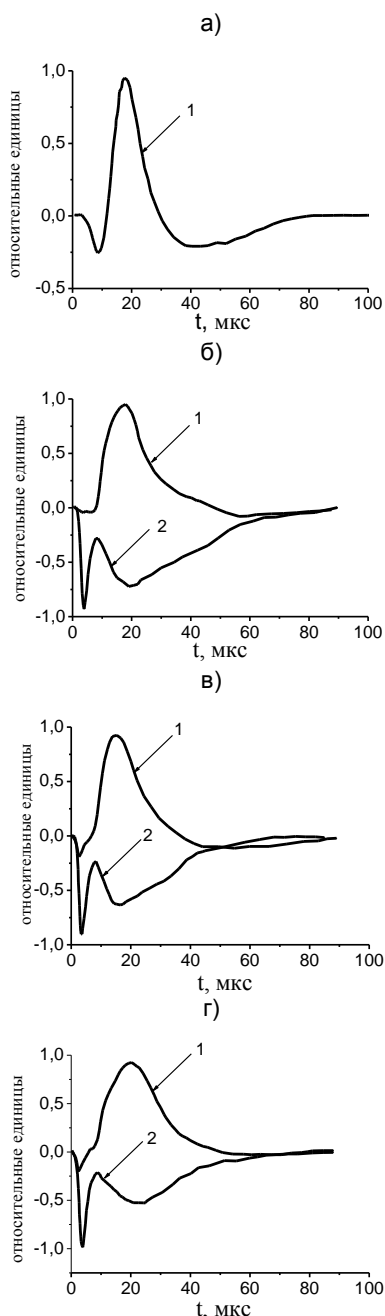


Рис. 2. Зависимость во времени электронной и ионной компоненты на подложке (1) и на сетке (2): а) сигнал на подложке без сетки; б) потенциал на сетке 3 В, в) потенциал на сетке 7 В, г) потенциал на сетке 15 В.

замедляется, что можно увидеть на рис. 2б, в, г, как увеличение длительности переднего фронта ионного импульса. Следует заметить, что управляющая сетка и зонд не является изолированными, а соединены через сопротивления утечки с графитовой мишенью. Роль этих сопротивлений двояка: с одной стороны они уводят накопившиеся заряды на земляную шину, с другой стороны являются нагрузочными сопротивлениями, с которых необходимый сигнал снимается на вход осциллографа. С точки зрения нагрузочного сопротивления для увеличения чувствительности измерения оно должно быть максимально. Однако для увеличения спектральной полосы пропускания измеряемого сигнала оно должно быть минимально. Учитывая конкретные условия эксперимента, оно было выбрано 2.2 кОм.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов найдены условия сепарирования продуктов лазерной эрозии графитовой мишени, когда на зонд (подложку) поступают только ионы. Для получения необходимой энергии ионов следует установить дополнительную (ускоряющую) сетку с отрицательным потенциалом по отношению к управляющей сетки. Изменяя потенциал ускоряющей сетки, можно получить поток ионов с различной энергией и использовать их для различных технологических задач осаждения пленок, а также травления поверхностей различных материалов.

Список литературы

1. Новодеворский О.А., Филиппова Е.О., Храмова О.Д., Шевелев А.К., Венцель К., Барта И.В. // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. № 2. С. 159 – 163.
2. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., and Bobrenok O.F. // Physical Review E. 2000. V. 62. № 4. P. 5624-5635.

ELECTRONIC AND IONIC FLOWS OF PARTICLES IN EROSIVE LASER PLASMA AT DEPOSITION OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS

V.K. Goncharov, G.A. Gusakov, M.V. Puzyrev

A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., Minsk, 220045, Belarus, puzyrev@bsu.by

Possibility of the destruction products separation of a graphite target at irradiation by the pulse laser radiation has been shown. Conditions of the carbon particles flow formation with the primary contents of the ionic component have been found.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

О.И. Ильин, А.С. Коломийцев, И.Н. Коц, С.А. Лисицын
 Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения
 Южного Федерального Университета,
 ул. Шевченко, 2, Таганрог, Ростовская обл., 347900, Россия,
 askolomiytsev@sfnu.ru, lisitsyn.s.a@gmail.com

В работе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей ионно-стимулированного осаждения углерода методом фокусированных ионных пучков. Проведен анализ влияния тока ионного пучка, времени воздействия в точке и ускоряющего напряжения на геометрические параметры формируемых наноразмерных структур. Показано, что для формирования наноструктур с высоким аспектным соотношением минимального размера необходимо использовать минимальные значения тока ионного пучка (1-10 пА) и значения времени воздействия пучка в точке от 800 до 1000 мкс. Показана перспективность метода ФИП при формировании наноразмерных структур для нанозлектроники и нанодиагностики.

Введение

На современном этапе развития электроники одной из основных задач, стоящих перед разработчиками, является микроминиатюризация функциональных элементов ИМС. Решение этой задачи напрямую связано с разработкой и развитием новых методов профилирования поверхности твердых тел, обеспечивающих прецизионное и воспроизводимое формирование наноразмерных структур [1]. Одним из наиболее перспективных методов формирования наноструктур с высокой точностью и разрешающей способностью является метод фокусированных ионных пучков (ФИП) [2,3]. Метод ФИП позволяет в условиях высокого и сверхвысокого вакуума производить технологические операции локального ионно-лучевого травления и ионно-стимулированного осаждения материалов из газовой фазы без необходимости применения резистов, масок и химических травителей [4]. Принцип метода ФИП заключается в локальной модификации поверхности твердых тел под действием ускоренных до энергии 30 кэВ ионов Ga^+ . При бомбардировке поверхности ионами происходит ее физическое распыление в локализованной области, определяемой диаметром ионного пучка (около 10 нм). При подаче химически активного газа-прекурсора в область воздействия ФИП происходит его диссоциация, в результате которой один из компонентов осаждается на поверхности, а летучие продукты реакции удаляются вакуумной системой [5].

Ионно-стимулированное осаждение материалов методом ФИП активно используется при модификации структур ИМС и микромеханики, создании защитных покрытий при микроскопическом исследовании наноструктур, при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии. Несмотря на недостаточно высокую производительность процесса, метод ФИП может также применяться при формировании наноразмерных структур для электроники (квантовых точек, автоэлектронных эмиттеров, точечных контактов) и нанодиагностики (острия зондов, рельефные меры нанометрового диапазона для СЗМ) [6].

Целью данной работы является проведение экспериментальных исследований режимов ион-

но-стимулированного осаждения углерода на поверхность кремниевой подложки методом ФИП, определение закономерностей влияния технологических параметров процесса на геометрические параметры формируемых наноразмерных структур.

Экспериментальная часть

В настоящей работе экспериментальные исследования по формированию наноразмерных структур проводились с использованием растрового электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI Company), оснащенного системой ФИП. Анализ результатов экспериментальных исследований производился методами сканирующей зондовой микроскопии с использованием C3M Solver P-47 PRO (ЗАО «НТ-МДТ»).

На начальном этапе экспериментальных исследований в программе управления Nova NanoLab 600 формировался растровый графический шаблон для проведения ионно-стимулированного осаждения, представляющий собой потоковый файл формата ASCII, содержащий координаты матрицы из 25 точек, в которых ФИП воздействует на подложку, и технологические параметры воздействия ФИП. Формирование наноструктур производилось на кремниевой подложке КЭФ-4.5. В качестве газа-носителя осаждаемого углерода применялся фенантрен ($C_{14}H_{10}$). Фенантрен подавался в зону воздействия ФИП через иглу инжектора, которая подводилась к поверхности подложки на расстояние около 250 мкм. Для точного позиционирования подложки при перемещении между операциями на ней методом ионно-лучевого травления ФИП формировались фигуры совмещения, представляющие собой перекрестия размером 250 мкм на 250 мкм и глубиной около 5 мкм. Параметры ионно-стимулированного осаждения были постоянны для каждого элемента и варьировались от матрицы к матрице. Так параметр времени воздействия ФИП в точке (Dt) варьировался в пределах от 500 мкс до 1200 мкс с шагом в 100 мкс, ток ФИП (I) – от 1 пА до 50 пА, ускоряющее напряжение пучка от 5 кэВ до 30 кэВ. Количество проходов ФИП по шаблону выбиралось фиксированным, равным 500. Осаждение матрицы производилось в области 5 мкм x 5 мкм, таким образом, расстояние между точками соста-

вило около 1 мкм. Время осаждения каждой матрицы структур определялось параметром Dt, временем перемещения пучка от точки к точке (которое составляет около 200 нс или 5 мкс для всей матрицы) и количеством проходов ионного пучка по растровому шаблону. В ходе проведения процесса вакуум в рабочей камере поддерживался на уровне 2×10^{-5} Па. Контроль параметров сформированных структур осуществлялся методом РЭМ в режиме in situ (рис. 1).

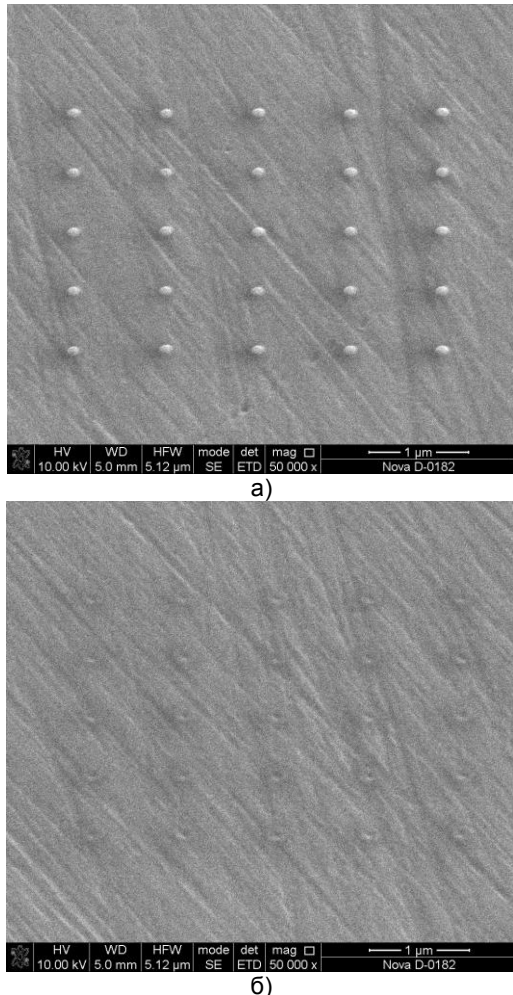


Рис. 1. РЭМ-изображение матрицы 25 структур углерода, сформированных методом ФИП: а) - при $I = 1$ нА, $Dt = 1200$ мкс, б) - при $I = 1$ нА, $Dt = 500$ мкс.

После проведения ионно-стимулированного осаждения образец перемещался в камеру микроскопа Solver P47 PRO. Геометрические параметры сформированных наноразмерных структур исследовались методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ). Статистическая обработка экспериментальных результатов производилась при помощи программного пакета Image Analysis 2.0 (ЗАО «НТ-МДТ»).

Результаты и их обсуждение

На основании результатов, полученных в ходе АСМ-исследований и их статистической обработки, были построены графики экспериментальных зависимостей диаметра и высоты наноразмерных

структур от тока ФИП, времени воздействия в точке и ускоряющего напряжения, как показано на рис. 2.

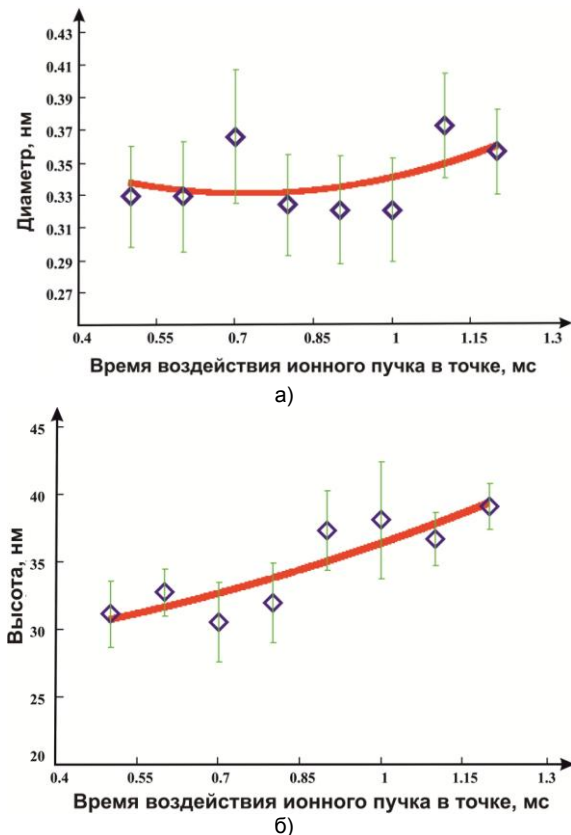


Рис. 2. Зависимости диаметра (а) и высоты (б) наноразмерных структур углерода от времени воздействия ионного пучка в точке при $I = 1$ нА.

Зависимости высоты и диаметра от тока показывают, что с увеличением тока ФИП возрастают диаметр и глубина. Это объясняется увеличением диаметра ионного пучка и, соответственно, площади его взаимодействия с газом-носителем углерода. Анализ результатов исследования матриц показал, что при больших значениях тока ФИП (50 нА) осаждение структур углерода не происходило при всех значениях времени воздействия в точке из выбранного диапазона (рис. 1б). Наблюдаемый факт является следствием увеличения интенсивности потока ионов, при котором возникают условия, препятствующие дальнейшему доступу молекул газа в область бомбардировки. Таким образом, при средних и больших значениях тока ФИП имеют место конкурирующие процессы осаждения и травления, смещение баланса в одну из сторон зависит от сочетания остальных параметров процесса. Анализ влияния ускоряющего напряжения на диаметр и высоту структур показал, что при ускоряющем напряжении от 10 до 30 кэВ процесс осаждения происходит, тогда как при 5 кэВ травление преобладает над осаждением. Диаметр наноструктур с увеличением ускоряющего напряжения убывает, что объясняется лучшей фокусировкой ионного пучка при высоких энергиях ионов. При малых энергиях ФИП интенсивность разложения газа

ниже, соответственно выше вероятность перехода осаждения в травление. Зависимости диаметра и высоты сформированных наноразмерных структур от времени воздействия ФИП в точке представлены на рис. 2. Анализ зависимостей показывает, что с увеличением времени воздействия в точке высота наноразмерных структур возрастает, а диаметр при этом остается практически неизменным. Таким образом, целесообразно увеличивать время для получения структур малого диаметра с высоким аспектным соотношением. Так как распределение интенсивности ионов в пучке описывается распределением Гаусса, слабое увеличение значения диаметра с увеличением времени объясняется более длительным взаимодействием периферийных областей пучка с газом-носителем, вызывающим незначительное разрастание структур. Уменьшение скорости возрастания высоты наноструктур при больших временах воздействия в точке объясняется недостаточным обновлением газа в области воздействия, что снижает общую скорость осаждения.

Полученные результаты были использованы при формировании острия в ходе модификации зондовых датчиков-кантиллеров для атомно-силового микроскопа (рис. 3).

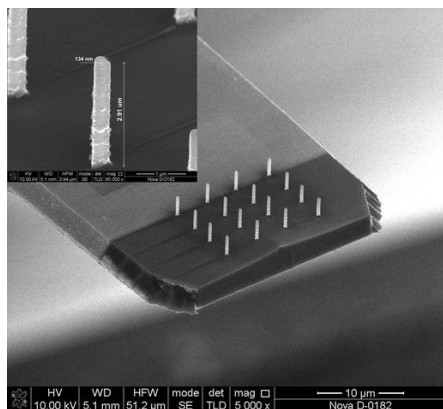


Рис. 3. РЭМ-изображение модифицированного методом ФИП кантиллера атомно-силового микроскопа.

Заключение

Таким образом, в работе проведены исследования режимов ионно-стимулированного осаждения

наноразмерных структур углерода на подложку кремния методом ФИП. Установлено определяющее влияние тока ФИП на скорость ионно-стимулированного осаждения. Показано, что для формирования наноструктур с высоким аспектным соотношением минимального размера необходимо использовать значения тока ионного пучка в диапазоне 1-10 нА и значения времени воздействия пучка в точке от 800 до 1000 мкс. Выявлено, что увеличение времени воздействия ионного пучка в точке существенно влияет на высоту формируемых наноструктур и незначительно на увеличение их диаметра. Полученные закономерности позволяют прогнозировать геометрические параметры наноразмерных структур углерода при различных значениях технологических параметров ФИП. Результаты работы могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования перспективных элементов нанoeлектроники и структур нанодиагностики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-07-31162 мол_а, а также Министерства образования и науки в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание №16.1154.2014/К).

Список литературы

1. Ageev O.A., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G. // Semiconductors. 2011. V. 45. №13. P. 89-92
2. Ageev O.A., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G. // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2011. №3 (89). С. 20-25.
3. Лучинин В.В. Нанотехнологии: физика, процессы, диагностика, приборы. Москва: Физматлит. 2006. 522 с.
4. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice. New York: Springer. 2004. P. 357.
5. Ageev O.A., Громов А.Л., Ильин О.И., Коломийцев А.С. // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2011. Т. 117. №4. С. 171-180.
6. Ageev O.A., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Serbu N.I., Smirnov V.A. // Russian Microelectronics. 2012. V. 41. № 1. P. 41-50.

FORMATION OF NANOSTRUCTURES USING LOCAL ION-ASSISTED DEPOSITION

Oleg Ilin, Alexey Kolomiitsev, Ivan Kots & Sergey Lisitsyn

Institute of Nanotechnologies and Electronic Equipment Engineering,

2 Shevchenko st., Taganrog, Rostov region, 347900, Russia, askolomiitsev@sfedu.ru, lisitsyn.s.a@gmail.com

The results of experimental studies of modes in which nanosize structures are formed on a silicon substrate by method of local ion-assisted deposition using focused ion beam are presented. Dependences of the diameter and height of the nanosize structures on the ion beam current, accelerating voltage and time of exposure to the ion beam at a point are obtained. It is demonstrated that the main factor determining the rate of ion-assisted deposition is the ion beam current. It is shown that for production of high aspect ratio nanostructures it is necessary to use the minimum value of the ion beam current (1-10 Pa) and the values of the exposure time at 800 to 1000 microseconds. The results of the study can be used in the development of technological processes for the fabrication of components for nanoelectronics and nanodiagnosics.

НАНОРАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ТЯЖЁЛЫМИ ИОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

А.И. Калиниченко, С.С. Перепёлкин, В.Е. Стрельницкий
Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт»
Академическая, 1, Харьков, 61108, Украина, strelnitskij@kpt.kharkov.ua

Предложена модель теплового сглаживания поверхности металлов при бомбардировке тяжелыми низкоэнергетическими ионами, альтернативная модели ионной полировки за счет ионного распыления. Получены критерии, позволяющие для произвольной комбинации «ион - мишень» определить интервал энергий иона, в котором применима предлагаемая модель, а также аналитические выражения для основных параметров процесса сглаживания (размер области сглаживания, время сглаживания).

Введение

Интерес к физическим процессам на поверхности материалов при ионной бомбардировке связан с развитием нанотехнологий, требующих для своей реализации инструментов, способных создавать и/или модифицировать наноразмерные объекты. Особенно это важно для тонкой обработки поверхностей и производства деталей размерами меньше 100 нм.

Бомбардировка тяжелыми ионами может приводить к распылению металлов и выравниванию рельефа их поверхности. Процессы сглаживания рельефа поверхности рассматривались в приближении линейной теории каскадов столкновений и были связаны с анализом процессов распыления при небольшой плотности столкновений за счет бинарных столкновений [1].

При достаточно высоких плотностях столкновений в каскадах процесс модификации поверхности металлов может приобретать качественно иной характер, подчиняющийся закономерностям термодинамики и механики сплошных сред. Возникающие в приповерхностных нанометровых областях температура и давление могут приводить к плавлению, испарению и последующему выбросу содержащегося в них материала в виде пара, многоатомных кластеров или капель, обеспечивая гигантские коэффициенты распыления [2]. Поверхность подвергается усиленной эрозии с образованием кратеров и выбросом капель нанометровых размеров, обнаруженных экспериментально [3].

Теоретические исследования процесса бомбардировки металлов тяжелыми ионами, проведенные в модели нелокального теплового пика (НТП), позволили определить необходимые условия, при выполнении которых становится возможным капельное распыление и образование поверхностных кратеров для металлов [4]. Полученные теоретические результаты качественно совпадают с экспериментальными данными [3]. В то же время представляет интерес рассмотреть эффект сглаживания тяжелыми ионами поверхности металлов, для которых модификация элементов рельефа поверхности происходит за счет воздействия интенсивных потоков тепловой энергии, не сопровождается эрозией участков поверхности мишени и развитием рельефа поверхности. Целью работы является определение условий

сглаживания поверхности металлов тяжелыми ионами низкой энергии в модели НТП, вывод формул для основных параметров процесса сглаживания (размеры области сглаживания, длительность сглаживания) и анализ возможностей его практического использования для обработки неровностей на поверхности металлов.

Термическая модель сглаживания неровностей на поверхности металлов

Сглаживание поверхности в НТП может происходить за счет плавления материала мишени и его растекания вдоль поверхности за счет сил поверхностного натяжения в пике. При этом предполагается, что не происходит выброс расплавленного материала из объема пика и образование повреждений на поверхности мишени.

Результаты моделирования с помощью программного пакета SRIM-2008 [4] показали, что при низких энергиях образуется односвязный приповерхностный каскад возбужденных атомов с энергосодержанием $E_{ph} = \eta(E)E$, где $\eta(E)$ - относительная доля фоновых потерь иона при энергии E . Пик, возникающий на основе каскада, можно аппроксимировать сферическим сегментом с центром в середине средней длины проективного пробега иона $L(E)$ и начальным радиусом $R_{NTP} = L(E)/2 + R_T(d)$, где R_T - радиус теплового расплывания, определяемый диффузией тепловых фононов за время ион-ионной релаксации τ и зависящий от эффективного размера кристаллита мишени d [4].

Такой подход для описания физических процессов, возникающих при взаимодействии иона с твердым телом, остаётся справедливым в диапазоне энергий:

$$E_{min} < E \leq E_{NTP}. \quad (1)$$

Максимальная допустимая энергия E_{NTP} характеризует качественное изменение структуры каскада, приводящее к образованию нескольких слабо связанных перегретых областей. Минимальная энергия определяется возмож-

ностью термодинамического описания физических процессов в НТП.

Температура и фазовое состояние материала в объеме V сферического НТП определяются средней плотностью тепловой энергии:

$$\varepsilon(E, d) = \frac{E_{ph}}{V(E, d)}. \quad (2)$$

Будем полагать, что начальная плотность тепловой энергии в пике ε превышает плотность тепловой энергии $\varepsilon_{m2} = \rho C(T_m - T_0) + \rho q_m$, необходимую для расплавления вещества в объеме НТП. Здесь T_0 - начальная температура, T_m - температура плавления материала мишени, ρ , C и q - плотность, удельные теплоемкость и теплота плавления материала мишени. При $t > \tau$ происходит «тепловое расплывание» НТП, приводящее к увеличению его радиуса и объема и уменьшению плотности тепловой энергии и средней температуры в образующемся тепловом пике (ТП). Для оценок будем также полагать, что в процессе теплового расплывания сохраняются сферичность и положение центра НТП. Максимальные объем и радиус расплавленной области, определяющие сглаживающий эффект теплового пика, вычисляются из уравнения $\varepsilon = \varepsilon_{m2}$.

Следует отметить, что такой подход справедлив, если время остывания расплавленной области t_T превышает время, необходимое для выравнивания искривленной поверхности под действием сил поверхностного натяжения t_D . Оценки показывают, что условие $t_D \ll t_T$ выполняется для тепловых пиков нанометровых размеров. Кроме того, необходимо обеспечить выполнение условий, исключающих капельное распыление и образование кратеров. Выброс расплавленного материала с образованием кратера возможен, если энергия упруго-напряженного состояния W_{el} , идущая на отрыв капли, равна или превосходит энергию W_s , необходимую для формирования поверхности капли и кратера. При $\varepsilon > \varepsilon_{b1}$, где ε_{b1} - плотность энергии, при которой начинается кипение, процесс кипения в объеме ТП также может приводить к кратерообразованию [4].

Таким образом, эффект сглаживания имеет место при выполнении условия (1), а также условий:

$$\varepsilon_{m2} \leq \varepsilon(E, d) \leq \varepsilon_{b1}, \quad (3)$$

$$W_{el}(E, d) < W_s(E, d), \quad (4)$$

определяющих допустимый интервал энергий иона.

С учетом сказанного, максимальный радиус R_s расплавленной области можно представить в виде:

$$R_s(E) = k_s \sqrt[3]{\frac{3\eta(E)E}{4\pi\rho[C(T_m - T_0) + q_m]}}, \quad (5)$$

где $k_s(E, d)$ - коэффициент, учитывающий форму образующегося пика. Значение k_s слабо изменяется (в пределах от 1.0 до $\sqrt[3]{2}$) при изменении формы пика от сферической к полусфере; в дальнейших расчетах полагаем $k_s = 1.1$.

Оценим основные параметры процесса сглаживания в модели НТП на примере сглаживания полусферических неровностей радиусом R_a . Предполагая, что $R_s \ll R_a$, можно оценить среднюю высоту h_s , сглаживаемую тепловым пиком одиночного иона:

$$h_s(E) \approx \frac{R_s^2(E)h_{min}}{R_a^2} \ln \frac{R_a}{2h_{min}} \left(1 - \frac{L^2}{4R_s^2}\right)^2, \quad (6)$$

где h_{min} - минимальная высота шероховатости, при достижении которой процесс сглаживания прекращается. Сглаживаемый объем V_1 представляет собой шаровой сегмент высотой h_s и радиусом R_a , который равен $V_1 = \pi h_s^2 R_a$.

Оценим длительность процесса сглаживания поверхности t_s , которую можно определить исходя из объема шероховатости единицы поверхности мишени $V_a \approx \pi R_a^2/6$ и скорости объемного сглаживания $V_s = jV_1$, где j - плотность потока ионов, падающих нормально на поверхность мишени:

$$t_s(E) = \frac{V_a}{V_s} = \frac{1}{6jh_s^2}. \quad (7)$$

Результаты и их обсуждение

Моделирование, выполненное с помощью программного пакета SRIM-2008, позволило определить форму, геометрические параметры НТП, образующихся в мишенях из Ag, при нормальном падении иона Xe^+ с $E \leq E_{NTP}$ на поверхность мишени, фононные потери ионов E_{ph} в мишени, максимально допустимую энергию в модели НТП. Значения E_{NTP} растут с увеличением размера кристаллита d . Максимальная допустимая энергия для аморфной, нанокристаллической ($d = 2$ нм), поликристаллической мишеней из Ag принимает следующие значения: $E_{NTP} = 20, 16, 13$ кэВ, соответственно. Полученные значения параметров НТП позволили оценить плотность тепловой энергии в образующемся НТП ионов Xe^+ , выполнение энергетического критерия сглаживания, пороговые значения энергии сглаживания E_1, E_2 для мишеней различной структуры, длительность полного сглаживания неровностей при заданной плотности потока ионов.

На рис. 1 приведены зависимости плотности энергии ε в НТП ионов Xe^+ от их энергии E для аморфной, нанокристаллической ($d = 2$ нм), поликристаллической серебряных мишеней

(кривые 1 – 3, соответственно). Пунктирная линия ограничивает применимость модели НТП со стороны высоких энергий. Штриховкой отмечены диапазоны энергий, в которых происходит сглаживание выбранных мишеней.

Как видно из рис. 1, пороговая энергия E_1 и диапазон энергий сглаживания возрастает с увеличением размера кристаллита d . Условия (3), (4) выполняются для мишеней различной структуры в следующих интервалах энергий: 105 – 290 эВ, 490 – 1950 эВ и 2,1 – 20 кэВ для аморфных, нанокристаллических ($d = 2$ нм) и поликристаллических образцов, соответственно.

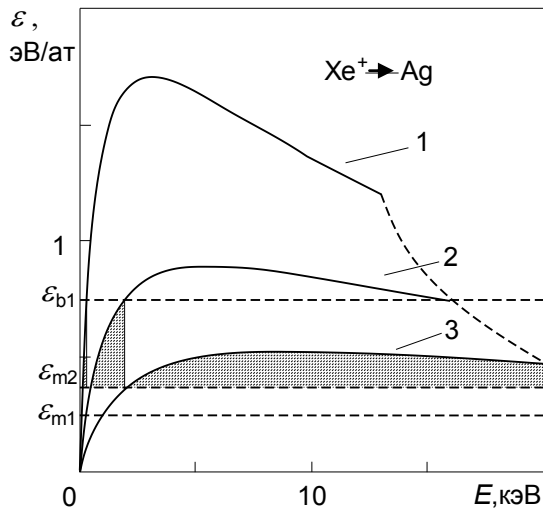


Рис. 1. Зависимость плотности энергии ε в НТП ионов Xe^+ от энергии E для мишеней из Ag.

Анализ выражения (7) показывает, что время сглаживания уменьшается с ростом энергии падающего иона и слабо зависит от структуры мишени. При $E = E_{\text{НТП}} = 20$ кэВ размер области теплового сглаживания поликристаллической мишени достигает величины $D = \sqrt{4R_s^2 - L^2} \sim 10$ нм, при этом средняя высота сглаживания h_s в тепловом пике иона составляет $\sim 0,005$ нм.

При бомбардировке ионами Xe с плотностью потока $j = 1$ мА/см² и энергией $E = 3$ кэВ поликристаллической мишени из Ag с неровностями высотой $R_a = 100$ нм длительность

сглаживания до величины неровностей $h_{\text{min}} \sim 10$ нм составляет $t_s \sim 30$ сек.

Для сравнения отметим, что время ионной полировки серебряных мишеней за счёт процессов распыления при тех же условиях, по порядку величины, совпадает с приведенной оценкой [5]. Следует подчеркнуть, что исследуемый процесс сглаживания происходит не из-за распыления поверхностного слоя мишени, которое может приводить к загрязнению внутренних поверхностей вакуумной камеры и мишени, а за счет перераспределения материала благодаря выравнивающему воздействию сил поверхностного натяжения.

Заключение

Предложена модель теплового сглаживания поверхности металлов при бомбардировке тяжелыми низкоэнергетическими ионами, альтернативная модели ионной полировки за счет атомного распыления. В соответствии с предлагаемой моделью эффект сглаживания шероховатой поверхности тяжелых металлов с аморфной, нанокристаллической или поликристаллической структурой может наблюдаться при ионной бомбардировке за счет расплавления материала в нелокальных тепловых пиках тяжелых ионов низкой энергии. Получены критерий, позволяющий для произвольной комбинации «ион - мишень» определить интервал энергий иона, в котором применима предлагаемая модель, а также аналитические выражения для основных параметров процесса сглаживания (размеры области сглаживания, длительность сглаживания).

Список литературы

1. Sigmund P. // Phys.Rev. 1969. V. 184. P. 383-416.
2. Bouneau S., Brunelle A., Della-Negra S., et al. // Phys. Rev. B 2002. V. 65. P. 144106-8.
3. Donnelly S.E., Birtcher R.C. and Nordlund K. / In book "Thin films and nanostructures with ion beams" ed. E. Knystautes. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 20-91.
4. Калиниченко А.И., С.С. Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. // Вісник ХНУ №1059. Серія фізична «Ядра, частинки, поля». 2013. вип.3 /59/. С. 57–64.
5. Габович М.Д., Плешивцев Н.В., Семашко Н.Н. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. М.: Энергоатомиздат, 1986. 249 с.

NANOSIZE PROCESSING OF METAL SURFACE AT BOMBARDMENT OF HEAVY LOW-ENERGY IONS

A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
1 Akademicheskaya Str., Kharkov, 61108, Ukraine, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

The model of thermal smoothing of metal surface at bombardment by heavy low-energy ions is proposed. The model is alternative to the model of the ion polishing due to ion sputtering. The criteria to determine interval of ion energy where the proposed model is available were obtained for arbitrary combination "ion - target". Also, the analytical expressions for basic parameters of smoothing process, i.e. dimension of smoothing area, time of smoothing, were derived.

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск, 644077, Россия, kvs@univer.omsk.su, PanovaTV@omsu.ru

Исследовано воздействие мощного ионного пучка на поликристаллические оксиды V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . Установлено, что облучение оксидов ионным пучком с плотностью тока превышающей $\sim 20 \text{ A/cm}^2$ приводит к изменению цвета облученного слоя и плавлению частиц поверхностного слоя. При воздействии мощного ионного пучка на V_2O_5 на его поверхности формируются массивы нанопластин и нанопроволок с характерным поперечным размером $\sim 1 \text{ мкм}$ и толщиной до $\sim 40 \text{ нм}$. При увеличении плотности тока пучка формирование нанопластин происходит преимущественно вокруг возникающих при облучении поверхностных трещин. Обсужден возможный механизм образования наноструктур при воздействии импульсного ионного пучка.

Введение

Поверхностная модификация оксидов металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами, представляет большой интерес для их использования в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Одним из перспективных методов такой модификации является использование мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности. Ранее были продемонстрированы возможности МИП для модификации SnO_2 [1].

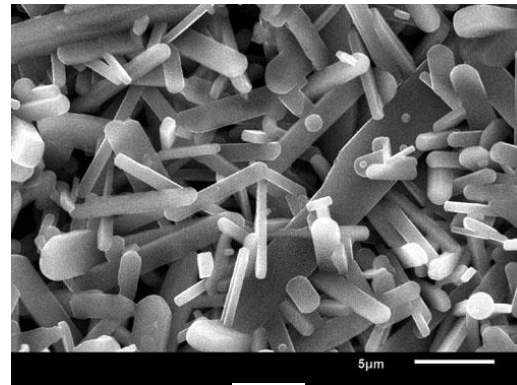
В настоящей работе проведены исследования воздействия МИП на ряд оксидов металлов широко используемых в различных сенсорных структурах.

Основная часть

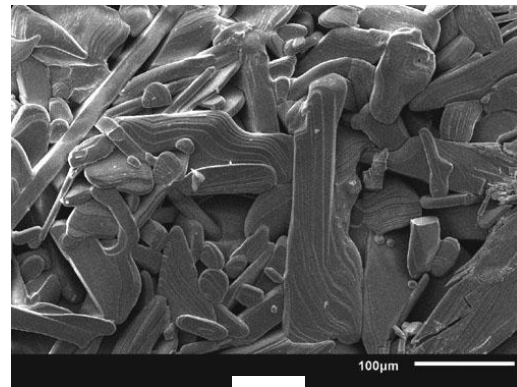
В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические оксиды – V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . Образцы изготавливались прессованием исходных порошков указанных оксидов марки ЧДА с последующим спеканием на воздухе при температурах от 550°C до 800°C в течении 3 часов. Облучение проводилось на ускорителе "Темп" ионным пучком (70% C^+ и 30% H^+) с энергией $\sim 200 \text{ кэВ}$, длительностью импульса облучения 60 нс, в диапазоне плотностей тока $j = 50\text{--}150 \text{ A/cm}^2$. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6610LV фирмы JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Структурно-фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре Дрон-3М в монохроматизированном $Su_{K\alpha}$ -излучении.

Исходные поверхности необлученных образцов V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 показаны, соответственно, на рис. 1а, б, в. Электронно-микроскопическое исследование V_2O_5 показало, что в исходном состоянии образцы состоят из частиц вытянутой формы с признаками кристаллографической огранки (рис. 1а). ЭДА образцов исходных образцов показал, что они состоят только из V и O. Точное соотношение V и O определить невозможно из-за близости (по энергии) линий $V_{K\alpha}$ и $O_{L\alpha}$.

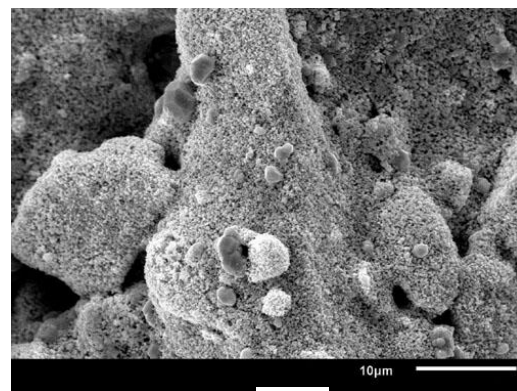
В исходном состоянии WO_3 (рис. 1б) состоит из мелких частиц, более крупных частиц с кристаллографической огранкой и больших конгломератов. Соотношение в ат. % W к O ($R_{W:O}$) для



а)



б)



в)

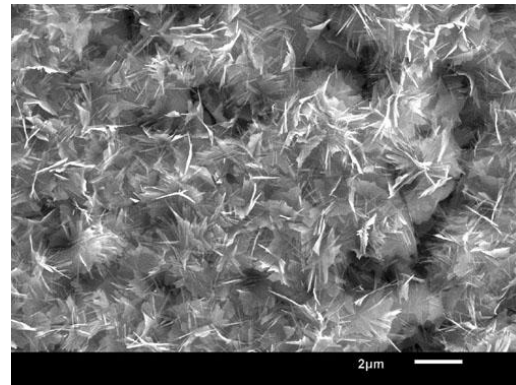
Рис. 1. Исходная поверхность V_2O_5 (а), MoO_3 (б), WO_3 (в).

исходного образца составляет 1:2.38, что несколько отличается от стехиометрического соотношения (1:3). Вероятно, это связано с особенностями проведения рентгеновского микроанализа в порошковых материалах. Исходные образцы MoO_3 состоят из крупных частиц вытянутой формы (рис. 1в). По данным ЭДА для исходных образцов соотношение Mo к O ($R_{\text{Mo:O}}$) составляет 1:2.9, что близко к стехиометрическому составу этого оксида.

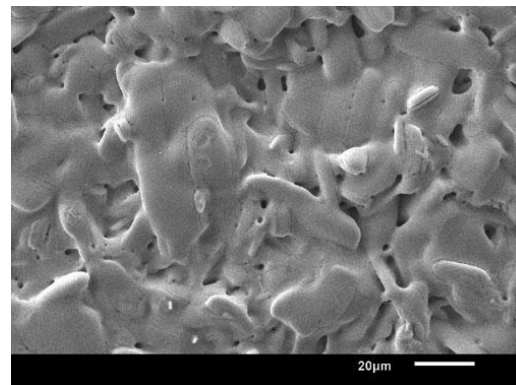
При воздействии МИП с $j > 20 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$ происходит изменение цвета облученной поверхности образцов. Исходный оранжевый цвет V_2O_5 переходит в насыщенно темно-синий, а зеленый цвет MoO_3 и желто-зеленый WO_3 переходят в темно-зеленый. Подобное изменение окраски этих оксидов, вероятно, связано с их поверхностным обеднением кислородом и образованием кислородных вакансий [3-5]. При облучении с $j \sim 30 \text{ A/cm}^2$ на поверхности оксидов наблюдается плавление и частичное сплавление частиц оксидов. При увеличении j до 50 A/cm^2 на поверхности облученного V_2O_5 образуются массивы, преимущественно, нанопластин (рис. 2а). Их характерный поперечный размер составляет $\sim 1 \mu\text{m}$, а их толщина, как правило, не превышает $\sim 40 \text{ nm}$. По данным ЭДА поверхностный слой по-прежнему состоит только из ванадия и кислорода. Особенностью этой облученной области является наличие трещин. При $j \sim 100 \text{ A/cm}^2$ массивы нанопластин локально формируются на оплавленной поверхности V_2O_5 (рис. 3) вокруг трещин в поверхностном слое. При дальнейшем росте плотности тока пучка поверхностная плотность массивов нанопластин уменьшается и при 150 A/cm^2 нанопластины на поверхности уже не образуются.

Морфологические изменения на поверхности WO_3 и MoO_3 после воздействия МИП имеют схожий характер. При увеличении j увеличивается площадь сплавленного поверхностного слоя, и возникают трещины, которые зачастую проходят по границам сплавленных частиц (рис. 2б и 2в). При $j \sim 100 \text{ A/cm}^2$ по данным ЭДА изменяется соотношение металла к кислороду: $R_{\text{W:O}} = 1:2.09$, а $R_{\text{Mo:O}} = 1:2.47$, что свидетельствует об обеднении поверхностного слоя под действием МИП.

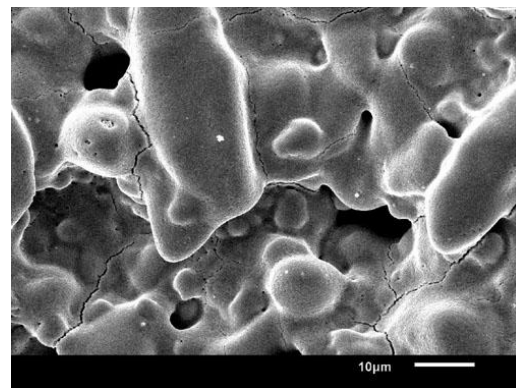
В исходном состоянии оксид WO_3 имеет тетрагональную кристаллическую решетку. После однократного облучения МИП с $j = 100$ и 150 A/cm^2 фазовый состав не меняется, но обнаруживается перераспределение интенсивности дифракционных пиков и их уширение и смещение в сторону больших углов. Подобное изменение может быть связано как с началом процесса перестройки тетрагональной решетки в высокосимметричную кубическую сингонию, так и с формированием текстуры при возникновении высоких градиентов температуры. Оксид MoO_3 с преобладающей моноклинной кристаллической решеткой после облучения МИП сохраняет свою сингонию, при этом происходит уменьшение интенсивности дифракционных пиков при росте плотности ионного тока пучка. Ослабление интенсивности, по-видимому, связаны с усилением среднеквадратичных отклонений атомов из узлов решетки при повышении температуры в процессе облучения МИП.



а)



б)



в)

Рис. 2. Поверхность V_2O_5 (а), MoO_3 (б), WO_3 (в) после однократного воздействия МИП с плотностью тока пучка 150 A/cm^2 .

Величина смещения пиков и их уширения изменяется в третьем знаке после запятой, это дает основание заключить о слабом влиянии такого режима облучения МИП на MoO_3 .

Оксид V_2O_5 в исходном состоянии имеет орторомбическую кристаллическую решетку. После облучения МИП с $j = 100$ и 150 A/cm^2 тип кристаллической решетки не изменяется. При этом картина изменения профиля дифракционных пиков и интенсивности аналогична MoO_3 . С увеличением j интенсивность падает, при слабом изменении

полуширины пиков. Следует отметить, что наименьшая толщина слоя половинного поглощения рентгеновских лучей для исследуемых оксидов составляет ~ 4-6 μm , что существенно больше глубины пробега ионов углерода пучка (~ 0.5 μm). Поэтому вклад в интенсивность пиков непосредственно от модифицированного МИП слоя, в том числе и от массивов нанопластин мал, и по дифрактограммам V_2O_5 массивы не могут быть идентифицированы. Следует отметить, что ранее при лазерном воздействии на V_2O_5 не наблюдали изменений структурно-фазового состояния поверхностных слоев и образования на поверхности каких-либо наноструктур [2, 4].

Для анализа изменений, вызванных МИП, необходимо учитывать термодинамические параметры оксидов. V_2O_5 ($T_{\text{пл}}=670^\circ\text{C}$) активно испаряется в жидкой фазе. Так при $T=734^\circ\text{C}$ его давление достигает 10^{-2} мм. рт. ст., а при $T=1133^\circ\text{C}$ уже 1 мм. рт. ст. MoO_3 имеет невысокую температуру плавления ($T_{\text{пл}} = 795^\circ\text{C}$) и хорошо испаряется как из твердой фазы (1 мм. рт.ст. при 794°C), так и из расплава (10 мм. рт.ст. при 913°C). Из исследованных оксидов WO_3 имеет самую высокую температуру плавления ($T_{\text{пл}}=1473^\circ\text{C}$) и достаточно интенсивно сублимирует (1 мм. рт.ст. при 1300°C и 10 мм. рт.ст. при 1408°C) [6]. Как видно V_2O_5 и MoO_3 имеют в плане процессов плавления и испарения сопоставимые характеристики. Однако формирующаяся при воздействии МИП поверхностная морфология у них сильно отличается. При $j \geq \sim 50 \text{ A/cm}^2$ происходит интенсивное испарение как V_2O_5 так и MoO_3 , что может приводить к частичной обратной конденсации паров этих оксидов на облучаемую поверхность. О высокой температуре поверхности при такой плотности тока пучка свидетельствует и плавление поверхности WO_3 . При наличии на поверхности центров (зародышей) кристаллизации происходит формирование на поверхности нанопластин и нанопроволок. Центрами зародышеобразования на поверхности V_2O_5 могут быть как локальные, так и выброшенные на поверхность при возникновении трещин наноразмерные частицы оксида. В пользу этого свидетельствует тот факт, что размер и плотность нанопластин убывают с увеличением расстояния от трещины. Прекращение формирования нанопластин на поверхности

V_2O_5 при высоких значениях j , возможно, связано с растворением последних в расплаве слоя оксида имеющего большую толщину. Поскольку воздействие МИП приводит к высокому давлению паров MoO_3 над поверхностью, (но при этом не наблюдается роста каких-либо поверхностных структур), то можно предположить, что в этом случае отсутствуют центры (зародыши) кристаллизации в виде наночастиц находящихся на поверхности. Оценка скорости роста нанопластин на поверхности V_2O_5 при воздействии МИП дает величину ~ 1 мкм/мксек.

Заключение

Таким образом, обнаружено, что однократное воздействие МИП на поликристаллические оксиды V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 приводит (при $j > 20 \text{ A/cm}^2$) к изменению цвета облученного слоя и плавлению частиц оксида. При воздействии МИП с $j \sim 50 \text{ A/cm}^2$ на поверхности V_2O_5 формируются нанопластины и нанопроволоки с характерным поперечным размером ~ 1 мкм и толщиной до ~ 40 нм. При $j \sim 100 \text{ A/cm}^2$ нанопластины формируются вокруг поверхностных трещин. Рост этих наноструктур, вероятно, происходит вследствие обратного осаждения паров V_2O_5 и, возможно, продуктов его разложения на облучаемую поверхность после окончания импульса облучения по механизму «пар-кристалл».

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 2139).

Список литературы

1. Ковиччак В.С., Кривоzubов О.В., Леонтьева Н.Н., Князев Е.В. //Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 1-8.
2. Parida M.R., Vijayan C., Rout C. S., Suchand S.C. Philip R. and Deshmukh P.C.// J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 112–117.
3. Liu Z., Fang G., Wang Y., Bai Y. and Yao K.L.//J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 2327–2332.
4. Sol C. and Tilley R.J.D.//J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 815–820.
5. Kang M., Oh E., Kim I., Kim S.W., Ryu J.W., Kim Y.G.// Current Applied Physics. 2012. V.12. P. 489-493.
6. <http://luxel.com/wp-content/uploads/2013/04/Luxel-Vapor-Pressure-Chart.pdf>.

INFLUENCE OF HIGH POWER ION BEAM ON POLYCRYSTALLINE METAL OXIDES

V.S. Kovivchak, T.V. Panova
Omsk State University, pr. Mira 55a, Omsk, 644077, Russia
kvs@univer.omsk.su; PanovaTV@omsu.ru

High-power ion beam (HPIB) treatment of the polycrystalline oxide V_2O_5 , MoO_3 and WO_3 was investigated. The irradiation of oxides with beam current density greater than about 20 A/cm^2 leads to discoloration of the irradiated layer and melting the particles of the surface layer. HPIB irradiation of V_2O_5 leads to the formation on surface of nanosheets and nanowires with a characteristic dimension of about $1 \mu\text{m}$ and a thickness ~ 40 nm. Increasing beam current density leads to the formation of nanosheets predominantly around surface cracking. Possible mechanism of formation nanosheets on the surface V_2O_5 at irradiation by high power ion beam discussed.

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ТОНКИЕ СЛОИ ПОЛИМЕРОВ, НАНЕСЕННЫЕ НА МАССИВНЫЕ ПОДЛОЖКИ

В.С. Ковивчак^{1, 2)}, Ю.Г. Кряжев^{2, 3)}, Е.С. Мартыненко³⁾

¹⁾Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск, 644077, Россия, kvs@univer.omsk.su

²⁾Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса, 15, Омск, 644024, Россия, carbonfibre@yandex.ru

³⁾Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, 644040, Омск, Россия

Проведено сравнительное исследование воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на тонкие полимерные слои хлорированного поливинилхлорида и полиметилметакрилата, содержащие каталитическую добавку ферроцена. При воздействии мощного ионного пучка на хлорированный поливинилхлорид обнаружено образование на его поверхности субмикронных частиц с кристаллографической огранкой, состоящих преимущественно из углерода. Для хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена обнаружено образование на облученной поверхности массивов углеродных нановолокон с характерным диаметром 30-160 нм и длиной до 15 мкм. Обсуждены возможные механизмы образования различных углеродных наноструктур при воздействии мощного ионного пучка на слои хлорированного поливинилхлорида.

Введение

Структурные превращения в тонких слоях органических полимеров при различных видах термического воздействия [1,2] представляют интерес для формирования слоев наноструктурированного углерода, перспективных для применения в электронике. Термическое воздействие может быть реализовано за счет импульсного воздействия концентрированных потоков энергии, например, мощного протон-углеродного пучка наносекундной длительности.

Целью настоящей работы является исследование воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на тонкие слои двух промышленно доступных полимеров, различающихся по механизму термодеструкции.

Основная часть

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои полимеров, растворимых в летучих органических растворителях: хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА). Выбор ХПВХ обусловлен тем, что этот полимер легко подвергается дегидрохлорированию с образованием реакционноспособных полимеров с системой сопряжения, склонных к формированию углеродных структур [1]. В качестве каталитической добавки в полимеры использовали до 10 мас. % ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Слои ПММА и ХПВХ наносили из разбавленных растворов полимеров в летучих органических растворителях на подложки - монокристаллический кремний, натрий-силикатное стекло или ситалл СТ-50. Толщины полимерных пленок варьировались в диапазоне 0,5 – 15 мкм.

Облучение проводилось на ускорителе «Темп» ионным пучком (70% C^+ и 30% H^+) с $E=200$ кэВ, $\tau=60$ нс, в диапазоне плотностей тока $j=20\div 150$ А/см². Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, «JEOL» с энергодисперсионным анализатором Inca-350). На поверхность полимеров, имеющих низкую проводимость, перед электронно-

микроскопическим исследованием наносился тонкий (~ 10 нм) слой платины. Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для тонких пленок на массивных подложках.

Для используемого в работе смешанного пучка профиль энергосодержания складывается из энергосодержания ионов углерода (70%) и протонов (30%). С учетом характерных величин пробега в исследуемых материалах ионов углерода (~ 0.7 мкм) и протонов (~ 2.5 мкм) и соотношения их в пучке, можно считать, что основная часть объемного энергосодержания обеспечивается ионами углерода, а протоны «удлиняют» хвост распределения энергии. С учетом малого времени ввода энергии (60 нсек), низкой теплопроводности полимеров и малой глубины энергосодержания можно ожидать значительного роста температуры поверхностного слоя, приводящего к плавлению и испарению части этого слоя.

Исходная поверхность изучаемых полимерных пленок является гладкой, хотя при электронно-микроскопическом исследовании на ней видны небольшие выступы с характерным поперечным размером ~ 100 нм. Их формирование обусловлено способом нанесения слоя и неоднородным испарением растворителя из приповерхностного слоя полимера.

Однократное воздействие МИП с $j \sim 150$ А/см² на пленку ХПВХ без добавки ферроцена толщиной ~ 8 мкм, нанесенную на стеклянную подложку приводит к существенным изменениям ее морфологии (рис. 1). Наблюдается формирование, главным образом, раскрытых газовых поры различных размеров. Результаты рентгеновского микроанализа показывают, что в облученной области полимера атомарное содержание хлора уменьшается не менее, чем в ~ 1.4 раза. Более детальное исследование области открытой поры показало, что вокруг нее на поверхности наблюдаются частицы субмикронного размера, имеющие явно выраженную кристаллографическую огранку (рис. 2). Средний поперечный размер

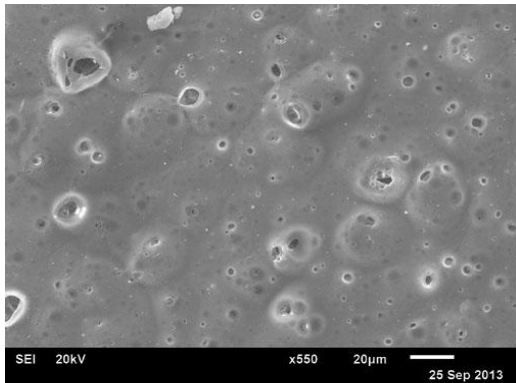


Рис. 1. Поверхность пленки ХПВХ на стеклянной подложке после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

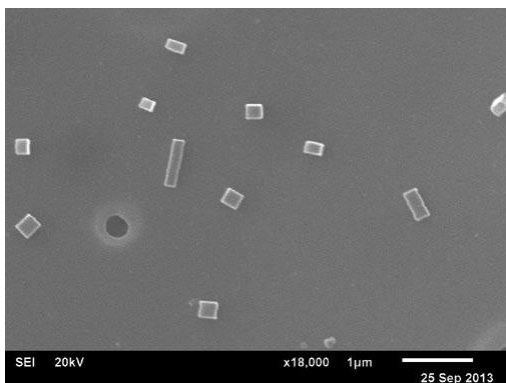


Рис. 2. Субмикронные частицы, сформированные вблизи пор на поверхности пленки ХПВХ на стеклянной подложке после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

таких частиц составляет 180 нм. По данным ЭДА эти частицы состоят преимущественно из углерода и небольшого количества хлора. Однако с учетом того, что толщина этих частиц (примерно 150 нм) существенно меньше глубины генерации рентгеновского излучения электронами пучка, регистрируемый в этом случае хлор, с большой вероятностью, относится к нижележащему слою ХПВХ. Возможно, подобные частицы являются результатом формирования карбиноидных (полииновых) или алмазоподобных структур, ранее обнаруженных при воздействии лазерного излучения, соответственно, на ХПВХ [3] и на полифенилкарбин [4]. Наиболее вероятно формирование подобных частиц из паровой фазы при обратном осаждении продуктов термораспада полимера, как это ранее наблюдалось для формирования субмикронных частиц на оксиде олова при воздействии МИП [5].

Характер изменений поверхностной морфологии полимерных слоев, содержащих ферроцен, под действием МИП в большей степени зависит от свойств самого полимера. Согласно данным ЭДА исходный слой ХПВХ (с добавкой ферроцена) содержит 67.3 ат. % С, 28.9 ат. % Cl и 0.51 ат. % Fe. Соотношение углерода и хлора ($R_{C:Cl}$) составляет 1:0.43, а углерода и железа $R_{C:Fe} = 1:0.0076$. Слой на основе ПММА содержит 90.8

ат. % С, 8.3 ат. % О и 0.64 ат. % Fe, соотношение углерода и кислорода, железа соответственно составляет $R_{C:O} = 1:0.09$ и $R_{C:Fe} = 1:0.007$. Видно, что эти полимерные слои имеют близкие значения соотношения атомов углерода и железа.

Воздействие МИП с плотностью тока $\sim 30 \text{ A/cm}^2$ на слой ХПВХ, содержащий ферроцен, приводит к плавлению и, возможно, частичному испарению поверхностного слоя полимера. ЭДА показывает изменение соотношения углерода и хлора до $R_{C:Cl} = 1:0.098$, что свидетельствует о дехлорировании облученного слоя. Увеличение плотности тока пучка приводит к изменению поверхностной морфологии: в приповерхностном слое образуются мелкие поры, а также выступы с характерным поперечным размером $\sim 100 \text{ нм}$. При плотности тока пучка $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ на облученной поверхности наряду с формированием субмикронных частиц наблюдается образование массивов волокон с диаметром от 30 до 200 нм (рис. 3) и длиной до 15 мкм. При этом происходит дальнейшее снижение концентрации хлора ($R_{C:Cl} = 1:0.059$), причем реальное содержание хлора в тонком облученном приповерхностном слое будет существенно ниже, поскольку значение $R_{C:Cl}$ в анализируемом слое представляет собой усредненную величину между поверхностным слоем и слоем полимера, лежащим на глубине, превышающей глубину пробега ионов углерода пучка.

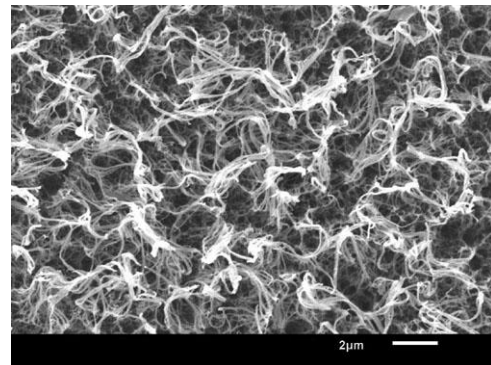


Рис. 3. Поверхность слоя ХПВХ с добавкой 10% ферроцена после воздействия МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

На поверхности слоя ПММА с добавкой ферроцена в используемом диапазоне плотностей тока пучка не было обнаружено, каких либо структурных образований, аналогичных наблюдаемым для ХПВХ с добавкой ферроцена. Воздействие МИП с плотностью тока $\geq 30 \text{ A/cm}^2$ на слой ПММА, содержащий ферроцен приводит к плавлению поверхностного слоя и образованию в нем пор (рис. 4). Характерный размер и поверхностная плотность пор зависят от величины плотности тока пучка и составляют $1,7 \text{ мкм}$ и $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для 30 A/cm^2) и $3,4 \text{ мкм}$ и $2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для 100 A/cm^2). Выброс значительного количества газообразных продуктов связан, главным образом, с характерным для этого полимера процессом деполимеризации (термораспадом с выделением мономера – метилметакрилата).

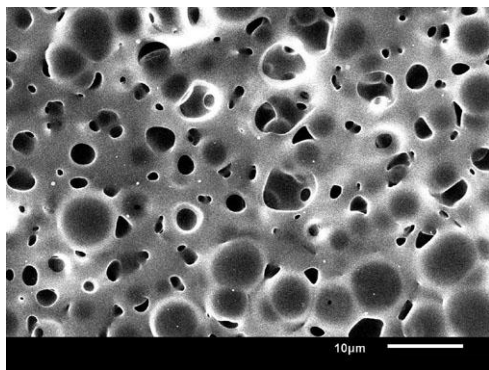


Рис. 4. Поверхность слоя ПММА с добавкой 10% ферроцена после воздействия МИП с $j=50 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

Наличие в слое ХПВХ ферроцена, имеющего температуру кипения $249 \text{ }^\circ\text{C}$ и температуру разложения $470 \text{ }^\circ\text{C}$, приводит не только к дополнительному росту давления за счет газообразных продуктов разложения ферроцена, но и к образованию наночастиц железа, которые являются катализаторами для роста углеродных нановолокон. Газообразные углеродсодержащие продукты разложения ХПВХ, имеющие высокое давление вследствие малой длительности импульса облучения, по-видимому, и являются источником роста нановолокон. Учитывая, что при воздействии МИП в приповерхностном слое облученного материала могут возникать температуры достигающие $\sim 3000 \text{ }^\circ\text{C}$, можно ожидать, что в формировании нановолокон будут участвовать газообраз-

ные продукты распада обогащенных углеродом твердых остатков дегидрохлорирования ХПВХ.

Заключение

Воздействия МИП наносекундной длительности на тонкие слои хлорированного поливинилхлорида приводит к формированию на его поверхности субмикронных частиц с кристаллографической огранкой, состоящих преимущественно из углерода. Добавление в этот полимер ферроцена существенно меняет поверхностную морфологию облученного МИП слоя. На его поверхности образуются углеродные нановолокна с диаметром $30\text{-}160 \text{ nm}$ и длиной до $15 \text{ } \mu\text{m}$. Воздействие МИП на слой полиметилметакрилата, также содержащий ферроцен, приводит к образованию в полимере только пор различных размеров. Наблюдаемые особенности воздействия МИП на эти полимеры связаны с различием в механизмах их термораспада.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФ (проект 14-33-00018) в части изыскания новых подходов к синтезу углеродных материалов на основе хлорполимеров.

Список литературы

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // Химия твердого топлива. 2012. Вып. 5. С. 54-61.
2. Huang S.M., Lu Y.F., Sun Z., Luo X.F. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 125. P. 25-29.
3. Shimoyama M., Niino H., Yabe A. // Makromol. Chem. 1992. V. 193. P. 569.
4. Lu Y.F., Huang S.M., Sun Z. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 945.
5. Ковивчак В.С., Кривоzubов О.В., Леонтьева Н.Н., Князев Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 22. С.1.

FEATURES OF INFLUENCE HIGH POWER ION BEAM ON THIN POLYMER LAYERS DEPOSITED ON MASSIVE SUBSTRATE

V.S. Kovivchak^{1, 2)}, Yu.G. Kryazhev^{2, 3)}, E.S. Martynenko³⁾

¹⁾Omsk State University, 55a, Mira pr., Omsk, 644077, Russia, kvs@univer.omsk.su

²⁾Omsk Scientific Center of SB RAS, 15, Marks pr., Omsk, 644024, Russia, carbonfibre@yandex.ru

³⁾Institute of Hydrocarbons Processing of SB RAS, 54, Neftzavodskaya str., Omsk, 644040, Russia

The influence of high-power ion beam of nanosecond duration on thin polymer layers of chlorinated polyvinyl chloride and polymethyl methacrylate containing catalytic additives ferrocene was investigated. High power ion beam treatment of CPVC revealed the formation on the surface of submicron particles with the crystallographic faceting consisting mainly of carbon. The formation of carbon nanofiber arrays with a typical diameter of $30\text{-}160 \text{ nm}$ and a length up to $15 \text{ } \mu\text{m}$ on the surface of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene was observed. The possible mechanisms of the formation of carbon nanostructures under the influence of a high power ion beam on chlorinated polyvinyl chloride layers was discussed.

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ В ТРУБКАХ НА УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

В.Н. Колокольников¹⁾, И.В. Боровицкая¹⁾, В.В. Парамонова¹⁾, М.М. Ляховицкий¹⁾, А.И. Гайдар²⁾,
А.А. Ерискин^{3,4)}, Г.Г. Бондаренко^{2,3)}, П.В. Силин⁴⁾, В.Я. Никулин⁴⁾

¹⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук»,
Ленинский проспект, 49, Москва, 119991, ГСП-1, Россия, symp@imet.ac.ru

²⁾ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский
институт перспективных материалов и технологий»,
ул. Малая Пионерская, 12, Москва, Россия, bondarenko_gg@rambler.ru

³⁾ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
ул. Мясницкая, д. 20, Москва, 101000, Россия, gbondarenko@hse.ru

⁴⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской Академии наук»
Ленинский проспект, 53, Москва, 119991, ГСП-1, Россия, subzerno@gmail.com

В работе изучена возможность нанесения защитных покрытий во внутренней полости тонких трубок (Cu) на установках типа Плазменный фокус. Покрытия получены за счет эрозии материала анода (Cu, W) при плазменном импульсе. Обнаружено, что покрытия являются сложным композиционным материалом, содержащим Cu, O, C, W, Fe, Ni. Наиболее прочные покрытия получали при обработке внутренней поверхности трубок Ag плазмой в магнитном поле ≤ 0.1 Т.

Введение

В современной технике часто используются изделия, на внутренних поверхностях которых наносятся различные жаростойкие и коррозионностойкие покрытия. Для этих целей применяют методы плазменного порошкового напыления, газоциркуляционные методы и др. [1-3]. Однако при использовании этих методов покрытия в длинных и узких щелях, трубках получаются неоднородными по толщине и длине [4]. Поэтому поиск новых методов нанесения защитных покрытий в узких и длинных полостях является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования установок Плазменный фокус (ПФ) для нанесения защитных покрытий в длинных трубках. Особенностью установок ПФ является генерация тонких струй плазмы высокой мощности при высокой скорости плазмы [5].

Методика эксперимента

Для исследований использовалась установка ПФ-4 (ФИАН) с энергией, вкладываемой в электрический разряд, ~ 4 кДж при длительности импульса $< 0,1$ мкс. Скорость плазменной струи составляла $> 4 \cdot 10^7$ см/с. Плазмообразующими газами были Ar и D при давлении 1-2 Торр.

Образцы для нанесения покрытий представляли собой трубки из неотожженной меди с внутренним диаметром 12 мм и длиной 70 мм. Покрытия внутренних полостей трубок получали за счет эрозии в плазменном пинче материала анода установки – Cu и W. Эксперименты проводились как без магнитного поля, так и в магнитном поле, создаваемом кольцевыми магнитами с индукцией $\sim 0,08-0,09$ Т, которые устанавливались на концах трубки.

Анализ структуры внутренней поверхности выполняли на плоских образцах 1.4×1.4 см², вырезанных из Cu трубок после воздействия Ar и D плазмы. Элементный анализ покрытий проводили

на растровом микроскопе EVO-40 с микрорентгеновской приставкой X-Flash. Микротвердость покрытий и P(H) диаграмму определяли на установке Nanotest (ИМЕТ РАН). Напыление покрытий в Cu трубках выполняли по схеме, предложенной в [7].

Результаты эксперимента

На рис. 1 а, б показан элементный анализ покрытия, полученного при воздействии D и Ar плазмы. Видно, что в покрытии помимо Cu и W содержатся O и C. При небольшом увеличении энергии плазмы (рис. 1б) в спектре появляются Fe и Ni.

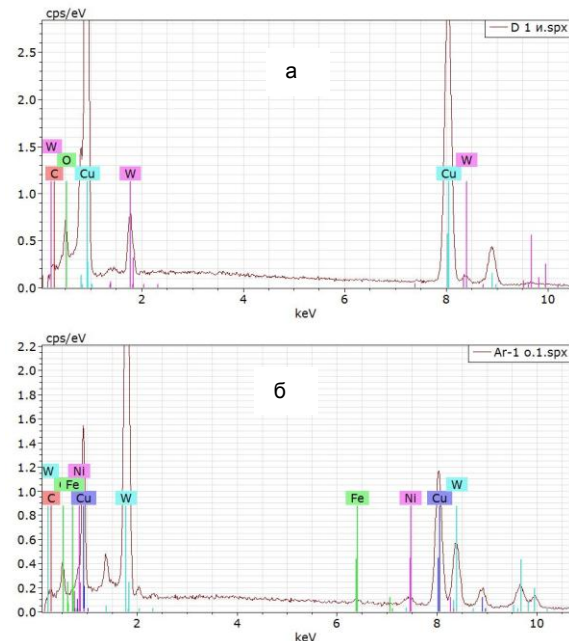
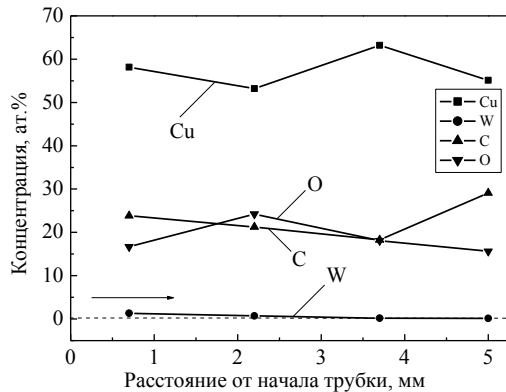
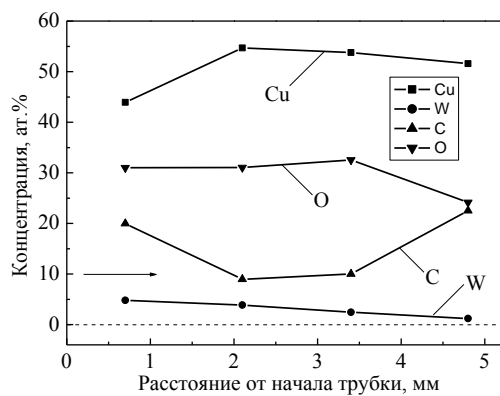


Рис. 1. Элементный состав покрытия на медной трубке: а – дейтериевая плазма, $E_{cp} > 60$ отн. ед; б – аргоновая плазма в магнитном поле, $E_{cp} > 80$ отн. ед.

Распределение элементов: Cu, W, O и C вдоль медной трубки показано на рис. 2. Наибольшая относительная доля от общего содержания элементов принадлежит Cu, O и C. Доля W увеличивается с ростом энергии плазмы (рис. 2б), при этом растет градиент концентрации вдоль трубки.



а

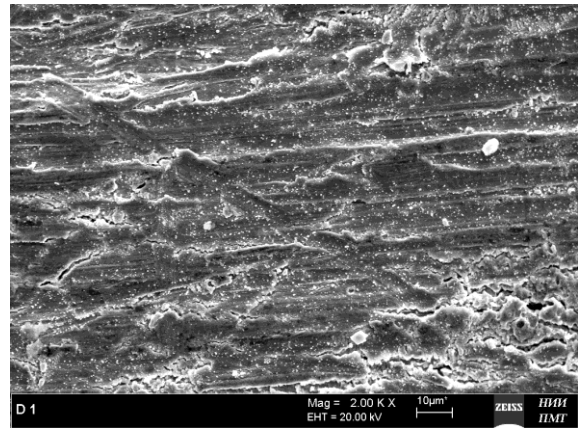


б

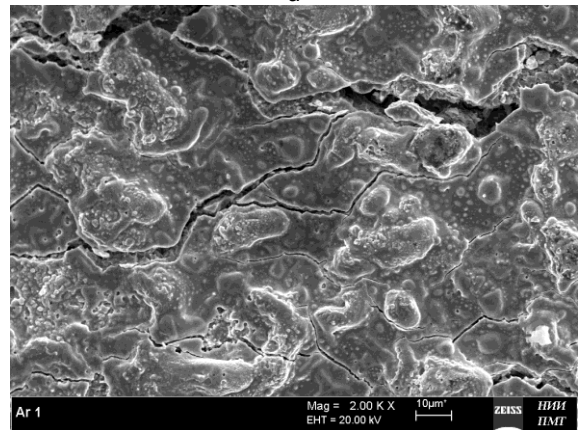
Рис. 2. Распределение элементов: Cu, O, C и W в покрытии вдоль трубки: а – дейтериевая плазма, $E_{cp} > 60$ отн. ед; б – аргоновая плазма в магнитном поле, $E_{cp} > 80$ отн. ед. Стрелкой показано направление движения плазмы.

Структура покрытия во внутренней полости Cu трубки показана на рис. 3. Трещины на поверхности вызваны механической деформацией при рихтовке образцов. Видно, что при воздействии D плазмы покрытие имеет полосчатую структуру с небольшими скоплениями капель металла. В случае Ar плазмы наблюдаются многоуровневые скопления капель металла в оплавленной матрице, покрытой беспорядочными трещинами.

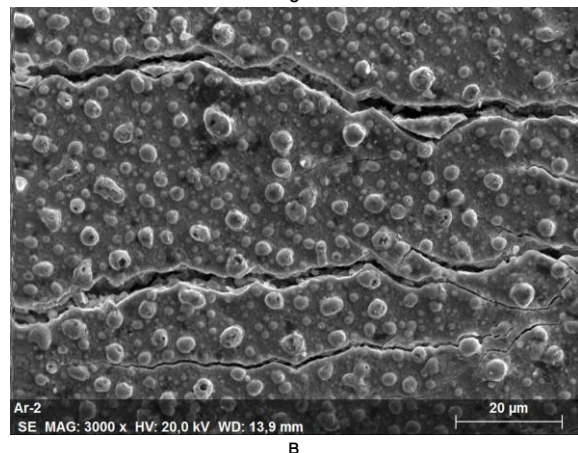
На рис. 4 представлены типичные зависимости микротвердости (HV) покрытия внутренней полости медной трубки в сравнении с нелегированной медью. Видно, что вблизи поверхности покрытия имеется «рыхлый» слой толщиной ~20 - 30 нм. Для нелегированной меди на этой глубине наблюдаются наибольшие значения HV (27 ГПа). После обработки поверхности Ar плазмой значение HV несколько меньше (25 ГПа). Значительное



а



б



в

Рис. 3. Структура покрытия внутренней полости медной трубки: а – дейтериевая плазма, $E_{cp} > 60$ отн. ед; б, в – аргоновая плазма в магнитном поле, $E_{cp} > 80$ отн. ед.

уменьшение HV имеет место после обработки поверхности D плазмой (13 ГПа). Как следует из кривых микротвердости (рис. 4), толщина слоя покрытия составляет ~650 – 700 нм; это глубина, на которой HV ~1,2 – 1,3 ГПа, что соответствует микротвердости меди после механической прокатки.

Обсуждение результатов

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, 2, покрытия на внутренней полости Cu трубок содержат, в основном, Cu, O и C. Значительно меньше концентрация W и других элемен-

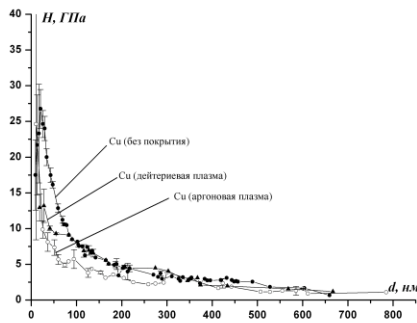


Рис. 4. Микротвердость покрытия во внутренней полости Cu трубки.

тов (Fe, Ni). Высокое содержание Cu и O связано с присутствием оксида меди (I) Cu_2O , который всегда покрывает поверхность Cu пластины. Перенос Cu с анода дает меньший вклад, на что указывает низкая концентрация W в покрытии.

Высокое содержание C может иметь 3 причины: первая – это повышенное содержание паров углеводов в вакуумной камере; вторая – эрозия корпуса анода, изготовленного из стали типа 12X18H10T (Fe~66%; Cr~17-19%; Ni~9-11%; Ti~0.6%; C<0.12%; Si<0.8%; Mn<2.0% и др), что отчасти подтверждается присутствием Fe и Ni в спектрах; третья – применение в качестве вакуумного уплотнителя капролона, рабочая температура которого <110°C [6]. При импульсных токах в сотни килоампер поверхность металла разогревается до значительно больших температур, что приводит к деструкции материала с выделением C.

Полученные покрытия являются сложным по составу композиционным материалом, свойства которого зависят от содержания различных химических элементов (рис. 1, 2). Из данных рис. 3 можно сделать качественный вывод, что эффективность взаимодействия плазмы со стенками Cu трубки зависит от внешнего магнитного поля. Это хорошо видно из рис. 3 б, в: воздействие Ar плазмы в магнитном поле на стенки медной трубки приводит к образованию стеклообразной структуры, содержащей капли металла.

Механические свойства покрытий также сильно зависят от способа обработки поверхности плазмой. Высокие значения микротвердости нелегированной Cu в слоях <50 нм связаны с размерным эффектом [8]. Уменьшение HV покрытий после обработки поверхности D плазмой, скорее всего, вызваны отжигом Cu, микротвердость которой резко падает с ростом температуры. Этот же процесс отжига Cu наблюдается и в покрытиях при обработке Ar плазмой в магнитном поле, однако присутствие довольно высокой плотности шарообразных скоплений частиц металла (W, Ni,

Fe), распределенных по толщине покрытия, приводит к эффективному увеличению HV до 25 ГПа, что близко к значению микротвердости исходной Cu (27 ГПа). P(H) диаграммы подтверждают наличие тонкого слоя 20-30 нм, более прочного по сравнению с остальной частью покрытия.

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальную возможность нанесения защитных покрытий на внутреннюю полость длинных трубок (Cu) на установке типа Плазменный фокус. Обнаружено, что покрытия являются сложным композиционным материалом, в котором содержатся различные химические элементы: Cu, O, C, W, Fe, Ni, поступающие с анодного узла установки.

Высокой прочностью обладают покрытия, полученные при обработке внутренней полости Cu трубок Ar плазмой в магнитном поле $\leq 0,1$ Т.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-05995 «Исследование физики аксиальных плазменных потоков и пучков быстрых частиц в плазме, создаваемой сильноточным разрядом типа плазменный фокус и изучение их взаимодействия с конденсированными средами»).

Список литературы

1. *Калита В.И., Комлев Д.И.* // Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Изд-во «Лидер М», 2008. 386 с.
2. *Арзамасов Б.Н., Беляевский А.К., Логунов А.В. и др.* // Циркуляционный метод получения диффузионных покрытий на деталях газотурбинных двигателей и перспективы его развития. Вестник машиностроения, 1991. № 11. С. 43-48.
3. *Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А., Рыбалко В.В.* // Основы материаловедения: учебник для студентов вузов (под ред. Г.Г.Бондаренко). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 760 с.
4. *Симонов В.Н., Унчигова М.В.* // Разработка режимов получения диффузионных покрытий на внутренних полостях деталей газоциркуляционным способом. Сб. Материалов V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». (Москва, 26-29 ноября 2013). М.: Изд-во ИМЕТ РАН, 2013. С. 497-498.
5. *Baranova E.O., Vikhrev V.V., Krauz V.I. et al.* // Study of a cumulative jet in a plasma focus discharge by the method of shearing interferometry. Plasma Physics Reports, 2012. V. 38. No 9. P. 751-760.
6. Патент на полезную модель №146450. «Плазмохимический реактор». Зарегистрировано 10 сентября 2014 г. Авторы: Колокольцев В.Н., Никулин В.Я., Боровицкая И.В., Силин П.В., Полухин С.Н. Патентообладатели – ФИАН, ИМЕТ.
7. *Коршак В.В., Фрунзе Т.М.* Синтетические гетероцепные полиамиды. М., 1962.
8. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.

COATING DEPOSITION IN TUBE BY THE PLASMA FOCUS DEVICE

V.N. Kolokoltsev¹, I.V. Borovitskaya¹, V.V. Paramonova¹, M.M. Lyahovitskiy¹, A.I. Gaida²,
A.A. Eriskin^{3,4}, G.G. Bondarenko^{2,3}, P.V. Silin⁴, V.Ya. Nikulin⁴
¹A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS

Leninskii pr. 49, Moscow, 119991, Russia, symp@imet.ac.ru

²Research Institute of Advanced Materials and Technologies

Malaya Pionerskaya st. 12, Moscow, 115054, Russia, bondarenko_gg@rambler.ru

³National Research University Higher School of Economics,

Myasnitskaya st. 20, 101000, Moscow, Russia, gbondarenko@hse.ru

⁴P.N. Lebedev Physical Institute, RAS, Leninskii pr. 53, Moscow, 119991, subzerno@gmail.com

The paper explored the possibility of obtaining coatings in the interior cavity of thin Cu tubes on the plasma focus devices. A special feature of such devices is the generation of thin plasma jets of high power. It has been shown the fundamental possibility of receiving protective coating in tubes (Cu) due to the erosion of the anode material (Cu, W). Coating was carried out under the influence of the impulse ($< \tau 0.1 \mu s$) argon and deuterium plasma. Coating is a composite material with complex composition, containing the chemical elements, such as Cu, O₂, C, W, Fe, Ni. It has been achieved a high value of strength for the coating obtained by processing of the inner cavity Cu tube by Ar plasma in a magnetic field $B \leq 0.1$ T.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

Д.Л. Загорский¹⁾, В.В. Коротков^{1,2)}, С.А. Бедин^{1,3)}, В.В. Артёмов¹⁾

¹⁾Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский пр., 59, Москва, Россия, dzagorrskiy@gmail.com

²⁾Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Россия

³⁾Московский педагогический государственный университет, Пироговская., д.1, стр.1, Москва, 119991, Россия, bserg5@gmail.com

В работе изучалась стабильность металлических нанопроволок, полученных из различных металлов методом матричного синтеза. Обсуждаются особенности нанопроволок, полученных при различных условиях синтеза. Приводятся данные по температурной и химической стойкости нанопроволок из меди и металлов группы железа.

Введение

Работа посвящена изучению одних наноматериалов (металлических нанопроволок, НП), полученных на основе других наноматериалов (полимерных трековых мембран). При этом трековые мембраны используются как матрицы в т.н. матричном синтезе металлических нанопроволок (вторичных структур) [1]. Суть метода матричного синтеза хорошо известна - это заполнение пор (трековых мембран) требуемым материалом (например, металлом) [2, 3]. Можно считать, что применение трековых матриц для получения нанопроволок является третьим по счёту использованием полимерных плёнок в этой области - после детектирования микрочастиц (трековые детекторы) и тонкой фильтрации (ядерные фильтры).

Стоит отметить, что, начиная с ранних работ, исследовалась стабильность исходных треков в полимерной матрице - известно, что она зависит от ряда факторов, например, от температуры. Вопросу «залечивания» треков в полимере при нагреве посвящён ряд работ, см., например, [4].

Что касается НП, то их важнейшей характеристикой также является стабильность. Последняя определяет как повторяемость экспериментов, так и эксплуатационные характеристики получаемых структур. Ясно, что по сравнению с объёмным материалом у НП сильно увеличен вклад поверхности. «Энергетика» поверхности (а, следовательно, и стабильность) НП будет зависеть и от условий облучения и травления, и от условий

электроосаждения. Высокое аспектное отношение также может влиять и на активность, и на стойкость таких структур. Вместе с тем анализ литературы показывает, что стабильность НП ранее практически не изучалась. Изучению этого вопроса и посвящена данная работа.

Методы получения и исследования НП

В работе были исследованы НП из меди и металлов группы железа-никеля, кобальта, железа. Получение НП проводилось стандартным методом электроосаждения из растворов солей соответствующих металлов с добавками. Получение НП из металлов группы железа описаны в наших работах [5, 6]. Микроскопическое исследование полученных НП проводилось на микроскопах JEOL и Philips 505 (с микроанализатором). Исследование НП осуществлялось непосредственно после получения.

Особенности НП, полученных при различных условиях роста

Электронномикроскопические изображения выращенных НП приведены на рис. 1, 2.

Анализ этих изображений позволяет сделать некоторые выводы.

1. Измеренный диаметр НП в ряде случаев был заметно больше, чем диаметр пор ростовой матрицы. Это можно объяснить тем, что растущий металл может сжимать полимер. Различие особенно заметно для НП малых и средних диа-

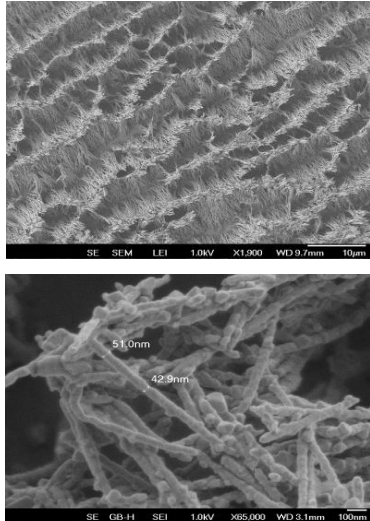


Рис. 1. Сверху - демонстрация эффекта «слипания», внизу - неоднородность НП по диаметру.

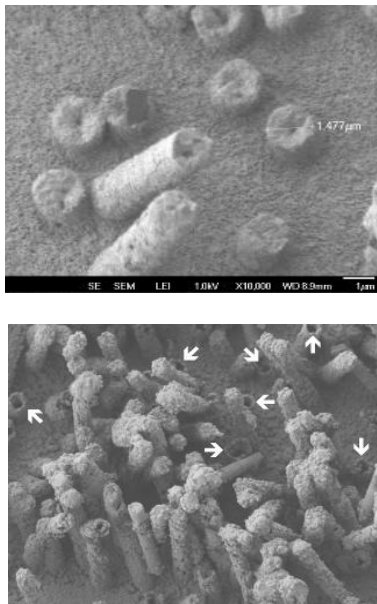


Рис. 2. Полые НП, полученные при высоких скоростях роста. Стрелками показаны полости.

метров.

2. НП малых диаметров (100 нм и менее) имеют ярко выраженную тенденцию к слипанию. Эффект этот, обнаруженный первоначально для НП из магнитных металлов, также наблюдался и для медных НП. Можно предположить, что соединение, слипание проволок происходит не из-за их магнитного взаимодействия, а из-за поверхностного натяжения (либо электролита, травителя или промывочной воды).

3. Обнаружено, что получаемые НП неоднородны по диаметру - наблюдается образование «перетяжек», чередующихся с «расширениями». Эффект этот проявляется при увеличении ростового напряжения для НП малого диаметра (60-100 нм).

4. Для НП больших диаметров (0.7 – 1 мкм) эффект изменения диаметра по длине не обна-

ружен. В то же время показано, что для НП этих размеров повышение напряжения роста может в ряде случаев приводить к формированию полых НП.

Таким образом, и для пор малого диаметра, и для пор большого диаметра повышение ростового напряжения ведёт по сути к повышению дефектности растущей нанопроволоки.

Стабильность НП на воздухе

В работе изучались НП из меди, кобальта и железа. Показано, что НП из железа обладают наименьшей стабильностью при гальваническом осаждении, требовался специальный подбор режимов для предотвращения окисления ионов двухвалентного железа в трёхвалентное железо. Из всех готовых образцов железные образцы проявляют наименьшую стабильность. Показано, что в течение нескольких дней появляются признаки их окисления. В то же время показано, что те же образцы, находящиеся в полимерной матрице, не подвергаются окислению в течение нескольких месяцев - очевидно, это свидетельствует о защитных свойствах окружающего полимера. Последний, по-видимому, находится в «растянутом» состоянии (см. выше).

Температурная стойкость НП

Нагрев в вакууме. Было показано, что все образцы являются термически стойкими в достаточно широком интервале температур при нагреве в вакууме или инертной атмосфере. Вместе с тем, при приближении к температуре плавления (медные НП, 1000° С) происходит заметная деградация образцов: наблюдаются отдельные согнувшиеся и сплавившиеся НП, кроме того, наблюдаются некоторые НП с оплавившимися концами, принявшими кристаллическую огранку (рис. 3).

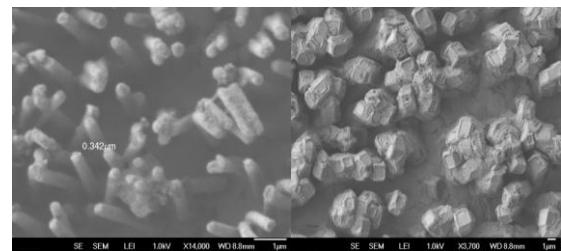


Рис. 3. Изгиб и оплавление НП с D=0,3 мкм (слева) и кристаллическая огранка НП с D= 0,7 мкм (справа).

Нагрев на воздухе. Нагрев проводился в муфельной печи (температура 470-490°С, время выдержки 30 минут). После нагрева образец темнел и становился хрупким. (Отметим, что эти внешние изменения для образца с НП были сильнее, чем для контрольного образца из массивной меди). Электронно-микроскопические исследования образца показали значительное изменение формы как НП, так и поверхности подложки.

Проведенный элементный анализ подтвердил наличие кислорода (20 ат.%) и углерода (ат.26%). Всё это свидетельствует о полной деградации образца за счёт взаимодействия с атмосферой.

Химическая стабильность НП

Изучение химической стойкости НП показало их достаточно высокую стабильность в растворах щелочи и значительно меньшую стойкость в кислотах.

Травление в щелочи. Устойчивость получаемых массивов НП в щелочи весьма важна, т.к. щелочное травление обычно используют для их отделения от полимерной ростовой матрицы. Для эксперимента были взяты массивы медных НП с диаметром 60 нм, выращенные при двух напряжениях роста – 200 мВ и 400 мВ. Травление проводили в растворе щелочи (10N NaOH) при температуре 700°C в течение различного времени - 1 час, 2 часа и 4 часа. Показано, что заметная деградация (изменение формы и уменьшение диаметра) происходила только при самом длительном времени выдержки (4 часа).

Рентгеноструктурный элементный анализ показал присутствие кислорода, серы и хлора для образцов, выращенных при большем напряжении - возможно, что при большей скорости роста происходил «захват» этих элементов из ростового раствора.

При травлении в кислоте исследовалась стабильность медных НП. Ряд образцов с различными диаметрами НП (от 80 нм до 1 мкм) выращенные при различных напряжениях были помещены в кислоту. Использовался 3% раствор HCl (традиционно применяющийся для исследований стабильности в кислоте) при комнатной температуре. После выдержки в течение 60 часов все образцы необратимо деградировали - растворились полностью или частично. Вторая партия образцов выдерживалась при тех же условиях в течение 6 часов. После отмывки и сушки образцы исследовались на электронном микроскопе.

Обнаружено, что общая тенденция разрушения образцов практически не зависит от диаметров и условий выращивания массивов НП. Обна-

ружено, что выдержка в кислоте приводит к уменьшению диаметра, происходит «разъедание» НП, однако в последнем случае коррозия, разъедание подложки происходит в значительно большей степени!!! Рентгеновский элементный анализ показал присутствие кислорода, серы и хлора для образцов, выращенных при большем напряжении - возможно, что при большей скорости роста происходил «захват» этих элементов из ростового раствора.

Благодарности

Работа поддержана грантами РФФИ 13-08-01448 и 15-08-04949. Авторы выражают благодарность Т.И. Муравёвой (ИПМех РАН) за проведение части исследований на СЭМ и П.Ю. Апелью (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов трековых мембран.

Список литературы

1. Мчедlishvili Б.В. и др. Трековые мембраны и вторичные структуры на их основе как наноматериалы. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 153-161.
2. Martin C.R. Nanomaterials—A Membrane-Based Synthetic Approach. // Science. 1994. V. 266. P. 1961-1966.
3. Chakarvarti S.K., Vetter J. Template synthesis. // Nucl. Instr. Meth. 1991. V. B 62. P. 109-114.
4. Виленский А.И., Гайнутдинов Р.В., Ларионов О.Г., Мчедlishvili Б.В. Фотосенсибилизация латентных треков в полимерах. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2278-2282.
5. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. XIX. № 4. С. 23-28.
6. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. №1.

STABILITY STUDIES NANOWIRES OBTAINED ON THE BASIS OF TRACK MEMBRANES BY MATRIX SYNTHESIS

D.L. Zagorskiy¹, V.V. Korotkov^{1,2}, S.A. Bedin^{1,3}, V.V. Artemov¹

¹Institute of Crystallography, Leninski prosp. 59, Moscow, Russia, dzagoprskiy@gmail.com

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, Moscow, Russia

³Moscow State Pedagogical University, M.Pirogovskaya, 1/1, Moscow, Russia, fnano@mpgu.edu

The stability of metallic nanowires obtained by technique of matrix synthesis was investigated. The influence of growing parameters (matrixes, regimes) on the parameters of nanowires was discussed. The obtained data on temperature and chemical stability of copper and iron-group metals were presented.

СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОКЛАСТЕРЫ ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПЛАНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

М.А. Моховиков¹⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾, О.В. Мильчанин²⁾, Л.А. Власукова¹⁾,
E. Wandler³⁾, W. Wesch³⁾, P. Zhukovski⁴⁾, P. Vengerek⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

²⁾Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь

³⁾Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия

⁴⁾Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В работе представлены результаты исследований структуры и элементного состава слоев диоксида кремния после имплантации больших доз ионов цинка ($10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$), в том числе и при повышенной до 500°C температуре, а также после термообработки при 700°C . Установлено, что сразу после «горячей» имплантации регистрируется формирование наноразмерных (до 3 - 5 нм) кластеров, содержащих атомы цинка. Анализ формы этих образований свидетельствует об их кристаллической структуре. При последующей термообработке происходит перераспределение атомов цинка в пределах имплантированного слоя и формирование более крупных кристаллитов (10-12 нм для дозы $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и 12-18 нм для дозы 10^{17} см^{-2}) в области максимума концентрации примеси. При этом существенной диффузии атомов цинка в условиях «горячей» имплантации и последующего отжига как к поверхности, так и вглубь диоксида кремния не регистрируется, в отличие от монокристаллического кремния.

Введение

В настоящее время большой интерес исследователей в области микро- и нанoeлектроники вызывают методы создания в кремнии слоев, содержащих различные полупроводниковые или металлические нанокластеры. Интересным является использование нанокристаллов металлов, введенных в диэлектрическую матрицу, для приборов энергонезависимой памяти в качестве накопителей заряда [1-4]. До последнего времени основная масса работ по синтезу металлических наночастиц в матрице SiO_2 была посвящена созданию преципитатов Au, Ag или Cu [5-7]. Диоксид кремния с включениями металлического Zn имеет хорошие перспективы для использования в приборах памяти, газовых датчиках, солнечных элементах, фотопроводниках и литиевых батареях. С другой стороны, известно, что оксид цинка является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в 3,37 эВ, что позволяет ожидать интенсивной краевой экситонной эмиссии данного материала, сформированного в диоксиде кремния, при комнатной температуре.

В данной работе планировалось с использованием высокодозной ионной имплантации создать в слоях диоксида кремния области с высокой концентрацией атомов цинка, в которых при повышенных температурах обработки образцов могут сформироваться наноразмерные кластеры либо цинка, либо ZnO.

Экспериментальные условия

Исходные образцы размером $2 \times 2 \text{ см}^2$ вырезались из термически оксидированных кремниевых пластин $\text{SiO}_2(600\text{нм})/\text{Si}$ и имплантировались ионами цинка с энергиями 130 и 150 кэВ дозами от 10^{16} см^{-2} до 10^{17} см^{-2} . Имплантация проводилась как при комнатной, так и при повышенной (500°C) температурах. После имплантации образцы отжигались на воздухе при

температуре 700°C . Предполагалось, что такой отжиг может приводить к подкислению области диоксида кремния, содержащего большое количество атомов цинка. Для сравнения диффузионной способности атомов цинка в диоксиде кремния и монокристаллических слоях кремния в качестве исходных подложек использовались и структуры $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$. С другой стороны, формирование кластеров цинка в кремниевой матрице с последующим полным окислением данного слоя может приводить к созданию нанопреципитатов ZnO в SiO_2 .

Для анализа элементного состава образцов применялся метод моделирования спектров резерфордского обратного рассеяния (ROR) (снятых с использованием ионов He^+ с энергией 1,4 МэВ, энергетическое разрешение детектора частиц составляло 15 кэВ) и построения профилей примеси. Структурные исследования имплантированных цинком слоев диоксида кремния проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Hitachi H-800, 200 кэВ) в геометрии поперечного сечения.

Результаты исследований

На рис. 1 представлены рассчитанные профили концентрации атомов цинка в кремниевой подложке после высокодозной имплантации при температуре 500°C . Установлено, что «горячие» условия имплантации приводят к существенной диффузии атомов цинка как в глубину образцов, так и к поверхности (в область границы раздела SiO_2/Si). Вероятно, это связано с ускоренной радиационно-стимулированной диффузией атомов цинка при температуре, превышающей температуру плавления цинка ($\sim 420^\circ\text{C}$). Последующая термообработка при 700°C существенно не изменяет форму профиля примеси, что может говорить о формировании термостабильных комплек-

сов (кластеров) атомов цинка уже в процессе «горячей» имплантации.

«Горячая» имплантация атомов цинка в слой SiO_2 не приводит к существенной диффузии атомов в сравнении с расчетным профилем для комнатной температуры (рис. 1). При последующей термообработке наблюдаются незначительные изменения формы профиля цинка в области максимума концентрации и уширение профиля в глубину образца. Различие формы профилей атомов цинка в Si и SiO_2 для образцов, имплантированных в одинаковых «горячих» условиях, можно интерпретировать с учетом различных механизмов радиационно-ускоренной диффузии при повышенных температурах в кристаллической и аморфной матрицах.

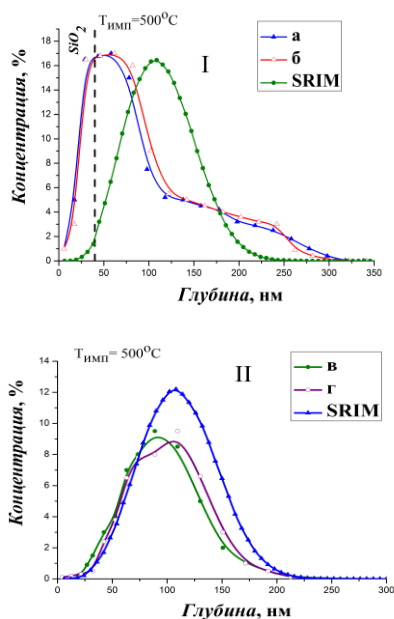


Рис. 1. Концентрационные профили атомов цинка в структурах SiO_2 (40нм)/Si (I) и SiO_2 (600 нм)/Si (II) после имплантации 150 кэВ, $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а, в) и отжига 700°C (б, г).

На рис. 2 представлены результаты моделирования профилей цинка по спектрам POP от образцов диоксида кремния, имплантированных при комнатной температуре.

В данном случае форма профилей цинка сразу после имплантации близка к расчетным данным (SRIM). Можно отметить смещение максимума экспериментальных профилей в глубину оксидного слоя. При последующей термообработке в образцах с дозой имплантации $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается незначительное перераспределение атомов цинка в области R_p . Но для образцов с большей дозой имплантации (10^{17} см^{-2}) после термообработки наблюдаются существенные изменения формы концентрационных профилей атомов цинка. Регистрируется широкий диффузионный хвост вглубь образцов и снижение концентрации с появлением «плато-подобной шапки» в области максимума примеси.

На рис. 3-5 представлены ПЭМ-изображения поперечных сечений слоев диоксида кремния,

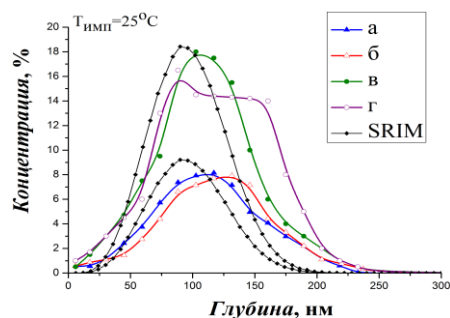


Рис. 2. Концентрационные профили атомов цинка в SiO_2 после имплантации с энергией 130 кэВ и дозами $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а, б), $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (в, г); после 700°C отжига (б, г).

имплантированных большими дозами ионов цинка, а также и после термообработки на воздухе при 700°C . Результаты ПЭМ исследований хорошо согласуются с данными POP анализа.

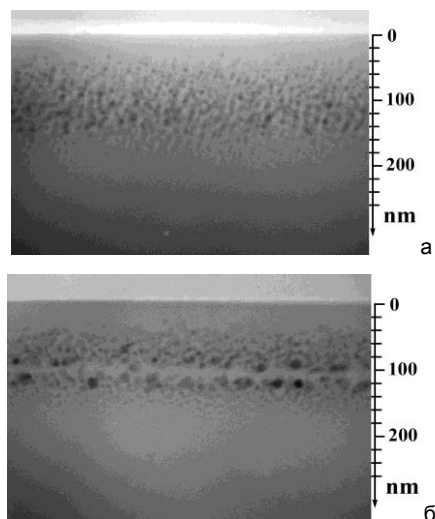


Рис. 3. Поперечные сечения слоя SiO_2 : имплантация (500°C - Zn^+ , 150 кэВ, $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (а) и отжиг при 700°C (б).

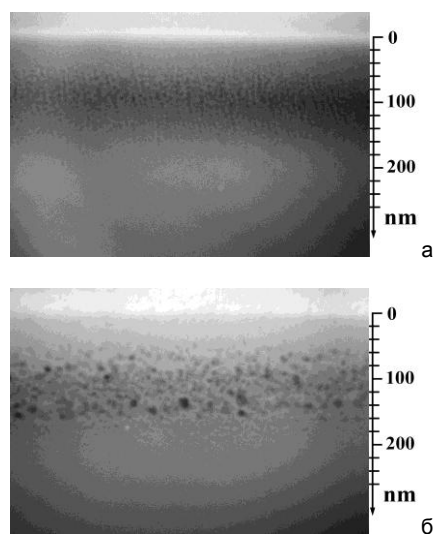


Рис. 4. Поперечные сечения слоя SiO_2 : имплантация (Zn^+ , 130 кэВ, $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (а) и отжиг при 700°C (б).

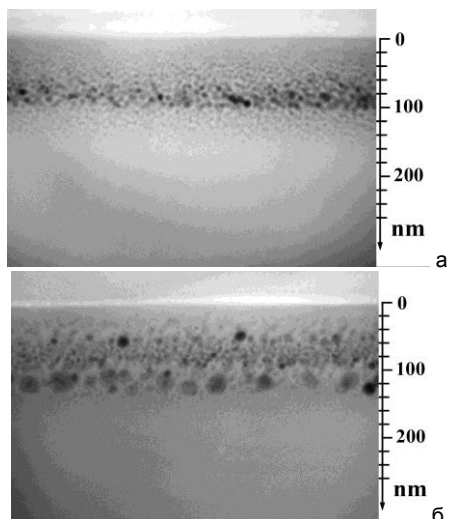


Рис. 5. Поперечные сечения слоя SiO₂: имплантация (Zn⁺, 150 кэВ, 10¹⁷ см⁻²) (а) и отжиг при 700°C (б).

Использование «горячих» условий приводит к формированию мелких наноразмерных цинкосо-держащих кластеров уже сразу после высокодозной имплантации ионов цинка, в отличие от имплантации при комнатной температуре. Анализ формы формируемых кластеров (округлые, ограниченные) позволяет предположить их кристаллическую структуру. Размеры данных преципитатов можно оценить в пределах нескольких нм, самые крупные из них не превышают 5-6 нм в диаметре. Ширина слоя диоксида кремния, содержащего кластеры, хорошо согласуется с глубиной залегания атомов цинка, рассчитанной из спектров РОР.

После термообработки в образцах диоксида кремния регистрируется изменение размеров кластеров и перераспределение их внутри имплантированного слоя. При этом толщина слоя, содержащего кластеры, не увеличивается. Интересным является и то, что на глубине порядка 100-110 нм регистрируется полоса, свободная от кластеров, окруженная наиболее крупными (10-12 нм) ограниченными кристаллитами. Наличие свободной от кластеров приповерхностной области в образцах диоксида кремния свидетельствует об отсутствии существенной диффузии атомов цинка к поверхности при повышенных температурах до 700°C. Следует отметить, что в случае имплантации при комнатной температуре самой большой (10¹⁷ см⁻²) дозы сразу после имплантации также формируется протяженный слой с нанокластерами. В этом случае наблюдается градиентное распределение размеров кластеров от области R_p, где фиксируются наиболее крупные

(3-6 нм), к поверхности и вглубь образцов, где размеры кластеров уменьшаются до 1-3 нм. Возможно, что при наборе данной дозы были превышены плотности ионного тока, что приводило к разогреву данных образцов во время имплантации. Термообработка данных образцов приводит к аналогичным изменениям в структуре, как и для образцов, имплантированных в «горячих» условиях с дозами в два раза меньшими (5×10¹⁶ см⁻²). В области, близкой к R_p, можно выделить тонкую полосу SiO₂ с низкой концентрацией кластеров, что не наблюдалось в образцах, имплантированных при комнатной температуре дозой 5×10¹⁶ см⁻², где наблюдается разупорядоченное распределение кластеров по всему слою. В образцах, имплантированных дозой 10¹⁷ см⁻², после термообработки за счет перераспределения примеси внутри слоя формируется область с крупными кристаллитами (12-18 нм) на глубине порядка 100-110 нм.

Заключение

В работе исследованы структурные особенности и проведен анализ элементного состава в слоях диоксида кремния после высокодозной имплантации ионов цинка и последующей термообработки. Установлено, что использование «горячих» условий имплантации приводит к формированию протяженного слоя SiO₂ с цинкосо-держащими нанокластерами размером до 5 нм. Не установлено существенной диффузии атомов цинка при последующей термообработке при 700°C, в отличие от образцов монокристаллического кремния. Но при этом регистрируются изменения в структуре слоев диоксида кремния, содержащих нанокластеры. В области R_p наблюдается тонкий слой, свободный от кластеров, окруженный наиболее крупными кристаллитами с размерами 10-12 нм (для дозы 5×10¹⁶ см⁻²) и 12-18 нм (для дозы 10¹⁷ см⁻²).

Список литературы

1. Tiwari S., Rana F., Hanati H. et al // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1379.
2. Lalic H., Linros J. // J. Luminescence. 1999. V.80. P. 263.
3. Chen W., Ahmed H. // J. Vacuum Sci. Technol. 1997. V. B15. P. 1402.
4. Kapetanakis E., Normand P., Tsoukalas D. et al // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 77. P. 3450.
5. Kluth P., Johannessen B., Glover C.J. // Nucl. Instr. Meth. B. 2005. V. 238. P. 285.
6. Ramjauny Y., Rizza G., Perruchas S. et al // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 104303 (8).
7. Güner S., Budak S., Gibson B. // J. Applied Surface Science. 2014. V. 310. P. 180.

THE STRUCTURE AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THE SiO₂ LAYERS WITH ZINC-BASED NANOCLUSTERS CREATED BY HIGH-DOSE IMPLANTATION AND ANNEALING

M.A. Makhavikou¹, F.F. Komarov¹, O.V. Milchanin², L.A. Vlasukova¹,
E. Wendler³, W. Wesch³, P. Zhukovski⁴, P. Vengerek⁴

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus, M.Mohovikov@gmail.com

²Institute of Applied Physics Problems, BSU, Minsk, Belarus

³⁾Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany⁴⁾Lublin University of Technology, Lublin, Poland

We present the results of the structure and elemental composition of the SiO₂ layers after high-dose zinc implantation (10^{16} – 10^{17} cm⁻²) at room temperature and at 500°C, as well as after 700°C annealing. In the case of “hot” implantation the formation of nanosized (to 5 nm) clusters containing atoms of zinc is registered in as-implanted samples. TEM-analysis proves crystalline structure of these precipitates. Subsequent annealing results in a redistribution of zinc within the implanted layer and in the formation of large crystallites (10-12 nm for a dose of 5×10^{16} cm⁻² and 12-18 nm for a dose of 10^{17} cm⁻²) in the area of high impurity concentration.

FMR INVESTIGATION OF ION-BEAM SYNTHESISED IRON SILICIDES

A.V. Alekseev, G.G. Gumarov, M.M. Bakirov, V.Yu. Petukhov
Kazan E. K. Zavoisky Physical - Technical Institute (KPhTI)

Sibirsky tract, 10/7, Kazan, Russia, alekseevanton@gmail.com, gumarov@kfti.knc.ru,
pinas1@yandex.ru, petukhov@kfti.knc.ru, nuzhdin@kfti.knc.ru

Ferromagnetic films Fe₃Si were synthesized by Fe⁺ ion implantation in single-crystal silicon substrates during applied external magnetic field. MOKE measurements showed that all samples synthesized at specific regimes of implantation are ferromagnetic at room temperature. Magnetic field during the high-dose Fe⁺ ion implantation led to the pronounced in-plane magnetic anisotropy in the synthesized films. It was shown that for isotropic samples the FMR linewidth rises with temperature decrease, whereas FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. The experimental results are well explained in the frame of Raikher model of magnetic resonance for dynamic susceptibility of ensemble of single-domain anisotropic particles.

Introduction

The modification of magnetic properties in thin films by ion irradiation is especially useful as it can be applied to locally alter magnetic properties such as saturation magnetization, magnetic anisotropy etc. Earlier, we have used magnetic-field-assisted ion-beam synthesis to produce thin ferromagnetic silicide films Fe₃Si in single-crystal silicon substrates [1]. It was shown that application of the magnetic field during the high-dose Fe ion implantation led to the pronounced in-plane magnetic anisotropy in the synthesized films. The aim of the present work is to investigate the magnetic properties of ion-beam synthesized thin iron silicide films using the method of ferromagnetic resonance.

Experiment

40 keV Fe⁺ ions were implanted into (111) single-crystal silicon wafers at room temperature. The implantation fluence was varied from 1.6×10^{17} to 3×10^{17} cm⁻², the ion current density being about 4 μA/cm². The external magnetic field H = 500 Oe was applied parallel to the sample surface during implantation.

The phase composition was investigated by X-ray diffraction using a diffractometer DRON-3M with the Cu K_α radiation at grazing incidence geometry.

The local magnetic properties of samples were investigated by scanning Kerr polarimeter in the longitudinal mode. It was found that the formation of uniaxial anisotropy is explained by the formation of small nanoparticles.

Ferromagnetic resonance spectra were recorded on a Bruker EMX spectrometer in temperature range from 100 to 300 K.

Results and Discussion

As was shown earlier the RHEED pattern obtained for Si implanted with high dose of Fe⁺ ions

consists of diffraction rings which are typical for polycrystalline films. The appearance of small thickenings on the diffraction rings points to a weak texture of the films. Identification of the diffraction rings showed that the reflexes correspond to polycrystalline silicides α-Fe₃Si and FeSi. Earlier [2], the results of Mossbauer spectroscopy of conversion electrons indicated the appearance of a small amount of the FeSi phase in the synthesized layer as well. X-ray diffraction at grazing angles confirms the presence of the α-Fe₃Si phase.

MOKE measurements showed that all samples synthesized at specified regimes of implantation are ferromagnetic at room temperature. The control samples implanted in the absence of the magnetic field and fixed on the sample holder without mechanical stresses are isotropic. The samples implanted with high fluences (in range from 1.6 to 2.4 cm⁻²) of Fe ions in the applied magnetic field possess uniaxial anisotropy. The rectangular hysteresis loop and anhysteretic magnetization curve are observed in the easy and the hard magnetization axes, respectively.

The FMR signal is found to be dependent on the film orientation in the magnetic field similar to that found for the FMR in thin magnetic films. It was revealed that FMR line for anisotropic samples considerably narrower than for isotropic ones (Fig.1). Moreover, for isotropic samples the FMR linewidth rises with temperature decrease.

For isotropic samples the FMR line width rises with temperature decrease. Such dependence can be explained on the basis of model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles. The approach used based on the independent-grain model once proposed for the description of FMR in polycrystals. It should be noted that FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. This behavior is in a good

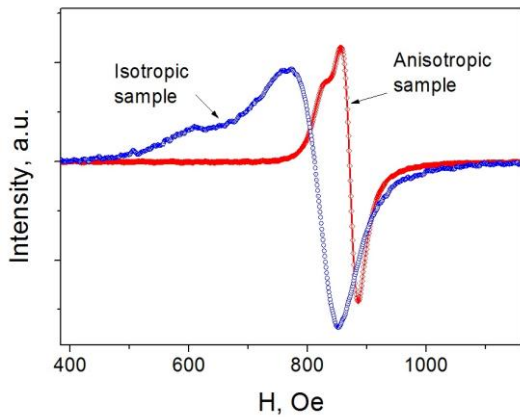


Fig. 1. In-plane geometry FMR spectra of isotropic and anisotropic samples. Spectra measured at $T=250$ K.

agreement with Raikher model. When the dispersion in the directions of anisotropy axes of the particles is absent the contribution of inhomogeneous broadening to linewidth is negligible at low temperatures.

Such dependence can be explained on the basis of model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles [3]. The approach used based on the independent-grain model once proposed for the description of FMR in polycrystals [4]. The dependence of line width versus dimensionless parameter is:

$$\xi_0 = M_s V \omega / \gamma k_B T.$$

Here, M_s is saturation magnetization, V – volume of particles, ω – angular frequency, γ – gyromagnetic ratio, k_B – Boltzmann constant.

Asymptote (2) is described by:

$$\Delta H = (3\omega \varepsilon \xi_0) / (5\gamma),$$

here $\varepsilon = K\gamma / M_s \omega$, K – anisotropy constant.

As the temperature rises, the orientational fluctuations of the magnetic moment weaken the inhomogeneous broadening of the FMR line. This broadening arises from the dispersion in the directions of anisotropy axes of the particles.

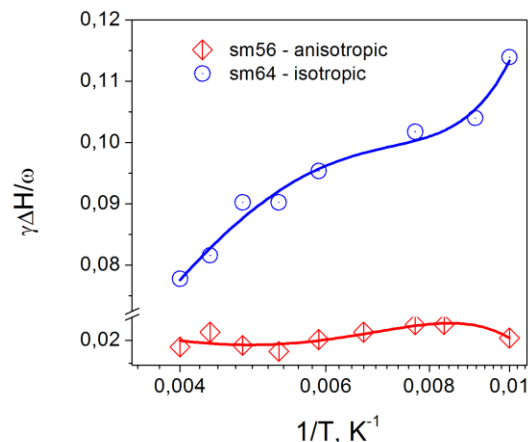


Fig. 2. Temperature dependence of FMR linewidth for isotropic and anisotropic samples

It should be noted that FMR linewidth for anisotropic samples is nearly constant with temperature variation. This behavior is in a good agreement with Raikher model of magnetic resonance in an ensemble of single-domain anisotropic particles. When the dispersion in the directions of anisotropy axes of the particles is absent the contribution of inhomogeneous broadening to linewidth is negligible at low temperatures. Superparamagnetic broadening in this region is also insignificant. As a consequence the linewidth is practically temperature independent, at least in scale of relative variations. In summary, our FMR results show that isotropic samples consist of particles with randomly oriented easy magnetization axes whereas anisotropic samples – nearly unidirectional EMA.

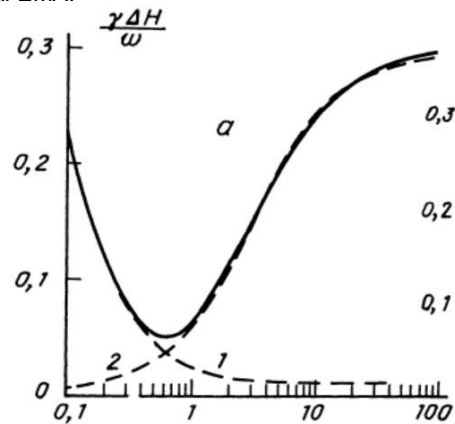


Fig. 3. Calculated linewidth ΔH vs parameter ξ_0^{-1}/T (Raikher theory). Dashed lines show the asymptotics: (1) – superparamagnetic broadening, (2) – inhomogeneous broadening. Reproduced from [2].

Conclusion

1) Significant difference in FMR linewidth for anisotropic and isotropic iron silicide films was revealed, FMR linewidth for isotropic films being temperature dependent.

2) The experimental results are well explained in the frame of Raikher model of magnetic resonance for dynamic susceptibility of ensemble of single-domain anisotropic particles.

3) FMR results show that isotropic samples consist of particles with randomly oriented easy magnetization axes whereas anisotropic samples – nearly unidirectional EMA.

References

1. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2012. V. 272. P. 108-111.
2. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2012. V. 267. P. 1600-1603.
3. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. // Sov.Phys.- JETP. 1992. V. 75. №. 4. P. 764-771.
4. Schlomann E., Zeender J. R. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 341.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДВУХ ТИПОВ ИОНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОЕДИНЕНИЙ A^3B^5 В КРЕМНИИ

А.Ф. Комаров, В.В. Михайлов, С.А. Мискевич
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, Минск, 220045, Беларусь, komarAF@bsu.by

Разработана физико-математическая модель и программное обеспечение для моделирования процесса высокодозной имплантации мышьяка и индия в кремний, учитывающая радиационно-стимулированную диффузию примеси, распыление и распухание мишени, а также образование новой фазы. Экспериментально установлено формирование нанокластеров кристаллического $InAs$ со средним диаметром 7 нм и плотностью их распределения $2,87 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в процессе имплантации As (170 кэВ, $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ, $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в Si.

Введение

Концентрационные профили легирования при низких дозах имплантации, в случае отсутствия диффузионного и химически управляемого перераспределения примеси теоретически достаточно хорошо изучены в работах [1, 2]. Однако для высоких флюенсов ионов ($\Phi > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) формирование профилей примеси определяется не только кинетикой атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примеси в мишени, распылением поверхности мишени, диффузией примеси, атомным перемешиванием, образованием новых фаз во время имплантации и радиационным распуханием [3-5]. Известно, что в зависимости от характера экспериментальных условий и физико-химических свойств атомов мишени и примесей названные процессы могут проявляться в различной мере, что приводит к необходимости корректировки существующих моделей и используемых диффузионно-кинетических параметров.

Типичный разброс кластеров по размерам, регистрируемый в ионно-имплантированной системе, составляет 20–50 % [6]. Такой разброс кластеров по размерам неприемлем для многих приложений, в частности, в оптоэлектронике. Поэтому установление основных закономерностей зародышеобразования и роста (перестройки) кластеров новых фаз при ионно-лучевых воздействиях, а также поиск путей управления распределением нанокластеров по размерам является стратегической задачей исследователей на ближайшие годы [7–9].

Методика эксперимента

Пластины кремния с кристаллографической ориентацией (001) имплантировались сначала ионами As (170 кэВ, $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), а затем ионами In (250 кэВ, $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Для предотвращения процесса аморфизации за счет накопления большого количества радиационных дефектов при имплантации больших флюенсов тяжелых ионов подложки подогревались до $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Проведено экспериментальное исследование по высокодозной имплантации As и In в кремний

при температуре $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 1 представлены светлопольная микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и картина электронной дифракции. Имплантация ионов мышьяка и индия при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к аморфизации имплантированного слоя кремния. Наряду со вторичными дефектами структуры (микродвойники) регистрируется большое количество мелких кластеров внедренной примеси. На диаграмме рис. 1 представлено распределение данных кластеров по размерам.

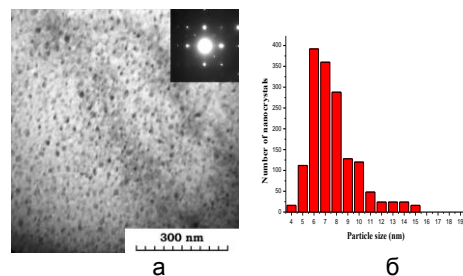


Рис. 1. Светлопольная ПЭМ микрофотография с картиной электронной дифракции (а) и распределение нанокластеров $InAs$ по их размерам (б).

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) кремниевого образца до имплантации, после имплантации ионами As (170 кэВ, $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ, $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), а также после термообработки.

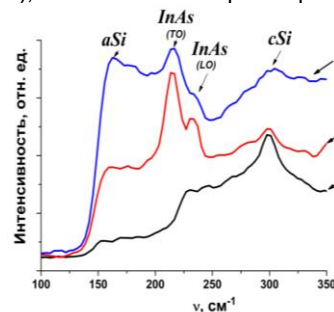


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света пластины кремния до имплантации (кривая 1), после имплантации ионами As (170 кэВ, $3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ, $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (кривая 2) и после отжига ($900 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин) (кривая 3). Основная полоса КРС исходного кремния (521 см^{-1}) лежит вне зоны наших интересов и здесь не приводится.

В спектре имплантированного образца появились слабые полосы при 160 см^{-1} , 216 см^{-1} , 235 см^{-1} и 300 см^{-1} . Полоса с максимумом при частоте 300 см^{-1} , более интенсивно проявившаяся в спектре неимплантированного образца, связана с рассеянием на продольных акустических фононах в кремнии [9]. Появление после имплантации в спектре широкой полосы с максимумом около 160 см^{-1} , соответствующей поперечным акустическим фононам в кремнии, является характерным признаком наличия аморфных включений кремния [9]. Полосы с максимумами при 216 см^{-1} и 235 см^{-1} соответствуют поперечным (ТО) и продольным (ЛО) оптическим фононам кристаллического $InAs$ [10]. Проявление этих полос в спектрах неотожженного образца, говорит о том, что процесс формирования нанокристаллов происходит уже на этапе имплантации.

После отжига интенсивность полосы при 160 см^{-1} заметно уменьшилась, что говорит о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя кремния (отжиг дефектов). Интенсивность полос, связанных с продольными и поперечными фононами в кристаллическом $InAs$, заметно увеличилась. Следовательно, дополнительная термообработка приводит к усилению процесса формирования нанокристаллов $InAs$ в кремниевой матрице.

Теоретическая модель

Разработана модель расчета концентрационных профилей распределения примесей при высокодозной ионной имплантации в условиях, когда формирование профилей примесей определяется не только кинетикой атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примесей в мишени, распылением поверхности мишени, диффузией примесей, образованием новых фаз во время имплантации и радиационным распуханием.

В соответствии с проведенными экспериментами вначале моделировался процесс ионной имплантации As (250 кэВ , $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), а затем In (250 кэВ , $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в Si .

Уравнение для моделирования процесса высокодозной ионной имплантации As в Si имеет вид:

$$\frac{\partial N_{As}(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[G_{As}(z,t) N_{As}(z,t) + D_{As}(z,t) \frac{\partial N_{As}(z,t)}{\partial z} \right] + f_{As}^i(z,t), \quad (1)$$

Система уравнений для моделирования процесса высокодозной ионной имплантации In в кремний, в который предварительно был имплантирован As , представлена уравнениями (2-3):

$$\frac{\partial N_{In}(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[G_{In}(z,t) N_{In}(z,t) + D_{In}(z,t) \frac{\partial N_{In}(z,t)}{\partial z} \right] + f_{In}^i(z,t) - f_{In}^r(z,t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_{In}(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [G_{In}(z,t) n_{In}(z,t)] + f_{In}^r(z,t), \quad (3)$$

Где уравнением (2) представлен поток несвязанных атомов In в кремнии, а (3) - поток атомов In , вступивших в соединение с ранее имплантированными атомами As

$f_{As}^i(z,t)$, $f_{In}^i(z,t)$ — функция распределения ионов, имплантированных в окрестности точки z в единицу времени t ;

$G_{As}(z,t)$, $G_{In}(z,t)$ — локальная скорость перемещения атомов As , In в момент времени t на глубине z относительно поверхности мишени, обусловленная распылением и распуханием мишени;

$N_{As}(z,t)$, $N_{In}(z,t)$ — концентрация атомов As , In в зависимости от времени t и глубины z ;

$f_{In}^r(z,t)$ — функция, численно равная количеству атомов In , вступивших в соединение с ранее имплантированными атомами As в единице объема за единицу времени.

Уравнения (1), (2), (3) представляют собой систему уравнений конвекции-диффузии-реакции. Такая модель является основной [3] для описания процессов перераспределения примеси при достаточно высоких интегральных дозах облучения.

Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными

Физико-математическая модель высокодозной ионной имплантации As и In в Si базируется на численном решении систем уравнений конвекции-диффузии-реакции (1), (2), (3).

На рис. 3 приведены расчетные и экспериментальные концентрационные профили распределения имплантированного мышьяка с энергией $E = 170 \text{ кэВ}$ и флюенсом $\Phi = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в кремнии. Как видно из рис. 3, моделируемый профиль достаточно хорошо соответствует экспериментальному.

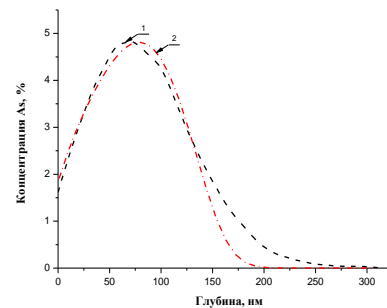


Рис. 3. Глубинные распределения концентрации атомов мышьяка в кремнии:

1 — эксперимент, 2 — расчет.

На рисунке 4 приведены расчетные и экспериментальные концентрационные профили распределения имплантированного индия с энергией $E = 250 \text{ кэВ}$ и флюенсом $\Phi = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в кремнии, предварительно имплантированном мышьяком ($E = 170 \text{ кэВ}$, $\Phi = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Из полученных

экспериментальных результатов следует, что часть атомов $\approx 10\%$ имплантированного индия при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ находится в связанном состоянии с атомами, предварительно имплантированного мышьяка, т.е. в виде нанокластеров кристаллического InAs со средним размером $\approx 7\text{ нм}$. Доля связанных атомов индия с атомами мышьяка в кремнии представлена кривой 4 на рис. 4.

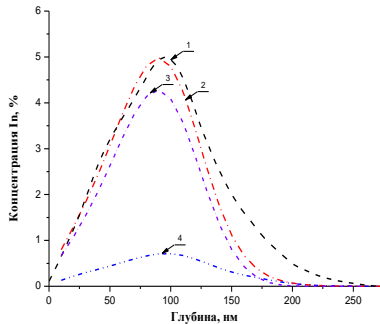


Рис. 4. Глубинные распределения концентрации атомов индия в кремнии: 1 — эксперимент, 2–4 — расчет, 2 — суммарная концентрация атомов индия в кремнии, 3 — несвязанные атомы индия с атомами мышьяка, 4 — атомы индия находящиеся в связанном состоянии с атомами мышьяка, т.е. в виде нанокластеров InAs

Заключение

Проведена имплантация As (170 кэВ, $3,2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ, $2,8 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$) в монокристаллический кремний при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. Методом ПЭМ и КРС установлено формирование нанокластеров кристаллического InAs со средним диаметром 7 нм и плотностью их распределения $2,87 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ в процессе имплантации As (170 кэВ, $3,2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$) и In (250 кэВ, $2,8 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$) при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ в Si .

Разработана физико-математическая модель и программное обеспечение для моделирования процесса высокодозной имплантации мышьяка и индия в кремний, учитывающая радиационно-стимулированную диффузию примеси, распыление и набухание мишени, а также образование новой фазы. В модели реализован учет зависимости коэффициента диффузии соответствующей примеси от концентрации созданных ею дефектов по глубине имплантации

мышьяка и индия в кремний. В рамках модели рассчитан концентрационный профиль распределения по глубине образца атомов In и As , как связанных в нанокластеры InAs , так и в свободном состоянии.

На основе анализа полученных экспериментальных и теоретических данных определены средние значения коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии индия ($D_{\text{In}} = 7,56 \cdot 10^{-16}\text{ см}^2/\text{с}$) и мышьяка ($D_{\text{As}} = 2,68 \cdot 10^{-16}\text{ см}^2/\text{с}$) в кремнии. Разработанная физико-математическая модель и программное обеспечение позволяют наряду с определением средних значений коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии имплантированной примеси в кремнии определить также долю примеси, находящуюся в связанном состоянии, т.е. в виде нанокластеров InAs .

Список литературы

1. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press, 1985. Ziegler J.F., Biersack J.P., SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter, Version 96.07 IBM-Research, Yorktown, 1996.
2. Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M. Tables of ion implantation spatial distributions. New York-London-Paris: Gordon and Breach, 1986. 462 p.
3. Комаров А.Ф. Процессы взаимодействия ионов и электронов с твердыми телами при высокодозном и высокоэнергетическом облучении: Дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Минск, БГУ. 2005. 209 с.
4. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Мн.: УП «Технопринт», 2001. 393 с.
5. Schönborn A., Hecking N., Kaat E.H. // Nucl. Instr. and Meth. 1989. Vol. B43. P. 170–175.
6. Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H. Metal nanoclusters for optical properties, in: Materials Science with Ion Beams (ed. H. Bernas). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 287–316.
7. Yuan C.W., Boswell C.N., Shin S.J., Ziao C.Y., Guzman J., Ager III J.W., Haller E.E., Chrzan V.C. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 95, P. 083120 (1–3).
8. Yang Y., Zhang Ch., Song Y., Gou J., Zhang Z., Meng Y., Zhang H., Ma Y. // Nucl. Instr. and Meth. 2013. Vol. B308. P. 24–27.
9. Krashennnikov A.V., Norlund K. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 071301 (1–70).
10. Lifshitz I., Slezof V. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 19. P. 35.

SIMULATION OF HIGH-FLUENCE DOUBLE-ION IMPLANTATION INTO SILICON TO FORM III-V COMPOUND QUANTUM DOTS

A.F. Komarov, V.V. Michailov, S.A. Miskiewicz
Elionics laboratory, Institute of Applied Physics Problems, BSU,
7, Kurchatov street, Minsk, 220045, Belarus, komarAF@bsu.by

We have developed numerical model and corresponding software in order to simulate high-fluence implantation of As and In ions into silicon. The simulation framework takes into account four involved processes: impurity diffusion and formation of InAs nano-clusters, as well as sputtering and swelling of silicon due to the double-ion implantation. Furthermore, the respective experimental investigations have been performed. The experiments proved formation of crystalline InAs nano-clusters with mean size of 7 nm and surface density of about $2,87 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$ in silicon samples irradiated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ with 170 keV As and 250 keV In ions with total ion fluence of $3,2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ and $2,8 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$, respectively.

ГЕНЕРАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ТВЕРДОФАЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ В ЭТАНОЛЕ

С.Д. Лещик, П.И. Шупан, И.Г. Сергиенко

УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»,
ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Беларусь, s.lesh@grsu.by

Изучены размерные характеристики и габитус частиц, полученных при взаимодействии импульсного лазерного излучения с такими материалами как гальванический хром и кремний. Установлено, что при этом образуются частицы округлой формы с размером преимущественно до 100 нм. Показано, что длина волны, используемого лазерного излучения, оказывает влияние на размерное распределение частиц, генерируемых методом импульсной лазерной абляции хрома и кремния тел в этаноле.

Введение

В настоящее время перспективы применения наночастиц в науке, промышленности, медицине и других сферах человеческой деятельности весьма широки [1]. Это обуславливает повышенный интерес к методам и технологиям получения частиц субмикронного и наноразмерного уровня. Генерация наноструктур при взаимодействии лазерного излучения с твердофазными материалами, находящимися в жидкости, является одним из достаточно просто реализуемых способов получения наносuspензий. При этом происходит абляция вещества непосредственно в жидкость, что при определенном сочетании материала мишени и различного рода жидкостей, позволяет получать частицы как из материала мишени, так и из продуктов химического взаимодействия аблируемого вещества с жидкостью. Отсутствие ограничений по материалу мишени, возможность использования большого количества оптически прозрачных жидкостей, широта варьирования режимов абляции дает исследователям обширное поле деятельности, результатом которой будет разработка теоретических и технологических основ формирования наноструктур методом лазерной абляции твердофазных материалов в жидких средах с целью их дальнейшего практического использования.

В связи с изложенным, настоящая работа, целью которой явилось получение наночастиц методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) твердых веществ в жидкости и исследование их размерных характеристик, представляется актуальной.

Методика и техника эксперимента

Экспериментальная установка для проведения лазерной абляции твердофазных веществ в жидких средах состояла из неодимового лазера LS-2147, работающего в импульсном режиме, оптической фокусирующей системы и кюветы (схема на сегодняшний день может считаться традиционной, и описана в литературе [2]). Предварительно фокусируясь линзой, излучение лазера вводилось в кювету с жидкостью, в которую помещен образец (мишень). Кювета располагалась на столике, который имел возможность перемещаться, как в вертикальном направлении, так и в горизонтальной плоскости. Абляцию проводили лазерным излучением с длиной волны

532 нм и 355 нм. Частота импульсов составляла 1 Гц, длительность импульса – 30 нс. Энергия в импульсе составляла 15-20 мДж. Предварительные эксперименты [3], при которых мишень располагалась под поверхностью жидкости на глубине от 3 до 18 миллиметров, показали, что при абляции твердых веществ на глубине до 3 мм, при указанных выше режимах, воспроизводимость результатов низкая. Предположительно происходит выброс части продуктов абляции из кюветы. Расположение мишени на большой глубине также приводит к существенному изменению условий эксперимента в силу поглощения излучения. Наилучшая воспроизводимость распределения частиц по размерам при проведении серии экспериментов наблюдалась при абляции мишени под слоем жидкости толщиной в 6-12 мм, хоть при этом не удается полностью избежать разлета брызг от абляционных микровзрывов.

Эксперименты показали, что минимально необходимое фокусное расстояние, используемой собирающей линзы, должно быть порядка 160-200 мм, для того, чтобы брызги от абляционных микровзрывов не долетали до нее. В противном случае, за счет возрастающего поглощения и рассеяния излучения каплями жидкости на поверхности фокусирующей линзы, не удастся наработать достаточное количество частиц без остановки процесса. В то же время фокусное расстояние в 160-200 см является достаточным с точки зрения сохранения фокусировки, так как при неподвижной мишени сколь либо заметного нарушения процесса, в виду образования кратера на поверхности образца и расфокусировки луча, не наблюдается на протяжении достаточно длительного промежутка времени.

В качестве жидкой среды использовали этанол (95%). В качестве материала мишени использовали кремний и гальванический хром. Образцы гальванического хрома получали электролитическим осаждением хромового покрытия на стальной подложке по стандартной методике с последующим растворением стальной основы в кислоте.

Исследования габитуса и размерных характеристик частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Системы детектирования и перемещения атомно-силового микроскопа обеспечивают чувствитель-

ность измерений по оси Z – 0.1-0.5 нм и разреше- ние в плоскости XOY – 1-5 нм. Сканирование проводили на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре с использованием кантилевера CSC 38/AIBS жесткостью 0.03 Н/м. Подготовка образцов представляла собой нанесение полученной при абляции суспензии на поверх- ность кварцевого стекла с последующим высуши- ванием.

Результаты

Взаимодействие с твердым телом сфокуси- рованного лазерного излучения с энергией, доста- точной для испарения вещества, характеризуется одновременной реализацией ряда различных механизмов образования частиц [4, 5]. Конденса- ция частиц из паровой фазы, непосредственное охлаждение расплава в жидкости, вырывание фрагментов поверхности под действием фотоме- ханических эффектов приводит при проведении импульсной лазерной абляции таких материалов как кремний или хром в этаноле к образованию частиц разного размера, что подтверждает ана- лиз полученных нами изображений.

На рисунках 1 и 2 показаны характерные изо- бражения частиц, полученных методом импульс- ной лазерной абляции кремния и гальванического хрома в этаноле соответственно.

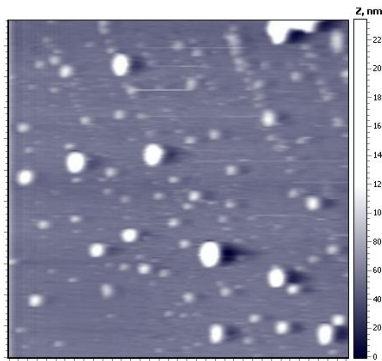


Рис. 1. Характерные изображения частиц, полученных при абляции кремния (поле сканирования 20×20 мкм).

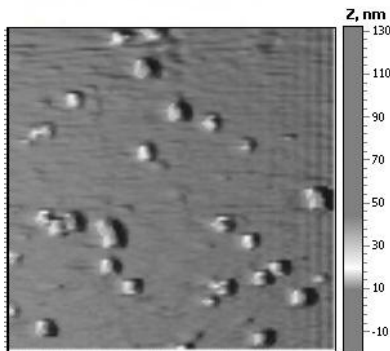


Рис. 2. Характерные изображения частиц, полученных при абляции гальванического хрома (поле сканирова- ния 20×20 мкм).

Установлено, что при абляции кремния в эта- ноле формируются частицы округлой формы. При этом, принципиальных различий по габитусу час-

тиц, полученных при переходе лазерного излуче- ния из видимой области в ближний ультрафиолет, а также при варьировании энергии в импульсе от 10 до 100 мДж не наблюдается.

Частицы, полученные абляцией хрома, имеют более развитую поверхность, чем частицы, полу- ченные абляцией кремния при тех же условиях. Основная трудность при проведении эксперимен- тов с мишенью из гальванического хрома заклю- чалась в том, что пластины металла без подлож- ки толщиной до 0.5 мм при воздействии сфокуси- рованного лазерного излучения с энергией в им- пульсе в десятки миллиджоулей, в виду своей высокой хрупкости, раскалывались на части, что требовало частой остановки эксперимента, до- полнительного позиционирования образца и фо- кусировки излучения.

На основе обработки АСМ-изображений полу- чены данные по распределению частиц по раз- мерам, которые приведены на рисунках 3 и 4 в виде гистограмм.

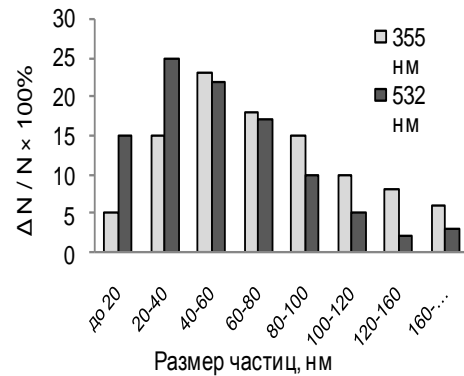


Рис. 3. Размерное распределение частиц, полученное при ИЛА гальванического хрома.

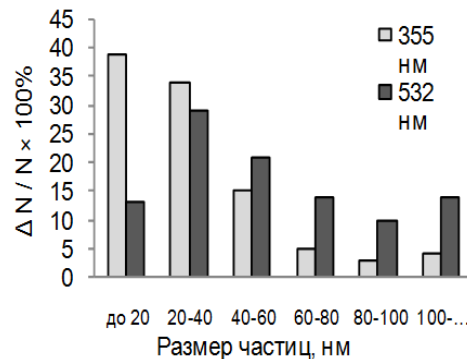


Рис. 4. Размерное распределение частиц, полученное при ИЛА кремния.

Как можно видеть из представленных данных, при абляции гальванического хрома образуется суспензия, содержащая частицы с размером пре- имущественно нанометрового и субмикронного уровня. Максимум на кривой распределения час- тиц по размерам приходится на 20-40 нм при ис- пользовании излучения с длиной волны 532 нм и смещается в область 40-60 нм при абляции излу- чением с длиной волны равной 355 нм. Основная масса частиц имеют размер до 100 нм. Результа- ты по изучению размерных характеристик продук- тов абляции хрома в этаноле коррелируют с дан-

ными, полученными при абляции в дистиллированной воде [6], а также при абляции других материалов в жидких средах [2, 3, 7, 8].

Данные по размерному распределению частиц, полученные в результате абляции кремния свидетельствуют о том, что изменение длины волны излучения не приводит к существенному изменению положения максимума на гистограмме распределения частиц по размеру. Однако, при абляции излучением с меньшей длиной волны, доля частиц с размером до 60 нм в общем объеме возрастает с 60% до 80%.

Различия в размерных характеристиках частиц, получаемых лазерной абляцией, очевидно, зависят не только от материала мишени, и могут быть объяснены с большей достоверностью при проведении дальнейших исследований продуктов абляции, полученных при других технологических режимах, а также при изучении состава образующихся частиц. Как отмечают исследователи [8], формирующиеся при абляции, например, некоторого металла в жидкой среде, оксидные, металлические или карбидные частицы могут иметь свои характерные размеры.

Заключение

Таким образом, на примере образцов из таких материалов как кремний и хром, экспериментально установлено, что при взаимодействии импульсного лазерного излучения, с длиной волны 532 нм и 355 нм с энергией в импульсе 15-20 мДж, с твердофазными материалами, помещенными в среду этанола, происходит образование суспензии, содержащей продукты лазерной абляции в виде частиц округлой формы размером преимущественно до 100 нм в диаметре.

Работа выполнена в рамках задания 2.3.11. Государственной программы научных исследований «Функциональные и композиционные мате-

риалы, наноматериалы».

Список литературы

1. Поул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. 336 с.
2. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Калугин Ю.К. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости. // Вестник Брестского государственного технического университета. 2014. № 4. С. 6-10.
3. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Сергиенко И.Г., Серенко М.Ю. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы междунар. науч.-техн. конф. Москва, МГТУ МИРЭА, 2014. Ч. 2. С. 84-87.
4. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьско П.С. Нестеров И.Г. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4. С. 64-69.
5. Булгаков А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
6. Шупан П.И. Исследование наноразмерных частиц, полученных при лазерной абляции чистого хрома, методом атомно-силовой микроскопии. // Физика конденсированного состояния: материалы XXII междунар. науч.-практич. конф. аспирант., магистрант студ. Гродно: ГрГУ, 2014. С. 215-216.
7. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Шупан П.И., Волков А.И. Получение наночастиц методом импульсной лазерной абляции политетрафторэтилена в жидкости и исследование их размерных характеристик. // Новые технологии и материалы, автоматизация производства: материалы междунар. научно-техн. конф. Брест, БрГТУ, 2014. С. 153-155.
8. Симакин, А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях. // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 64. С. 83-107.

GENERATION NANOPARTICLES IN THE INTERACTION OF PULSED LASER RADIATION WITH A SOLID PHASE MATERIAL IN ETHANOL

S. Leshchych, P. Shupan, I. Segienko
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Ozheshko str., Grodno, 230023, Belarus, s.lesh@grsu.by

Method of obtaining nanoparticles by pulsed laser ablation chromium and silicon in ethanol was practically realized. Particles obtained by laser ablation of silicon and galvanic chromium in ethanol were investigated. It has been established that particles with rounded shape are formed with a size preferably up to 100 nm. It is shown that the wavelength used by the laser radiation has an effect on the size distribution of particles generated by pulsed laser ablation of chromium and silicon bodies in ethanol.

ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Co^+ в Si

В.В. Чирков¹⁾, Г.Г. Гумаров¹⁾, В.Ю. Петухов¹⁾, В.Ф. Валеев¹⁾, А.Е. Денисов²⁾

¹⁾Лаборатория радиационной химии и радиобиологии, КФТИ КазНЦ РАН, ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029, Россия, chirkov672@gmail.ru

²⁾Центр нанотехнологий Республики Татарстан, ул. Петербургская, 50, Казань, 420107, Россия, ad@nanort.ru

При имплантации ионов Co^+ в пластины монокристаллического кремния во внешнем магнитном поле были синтезированы тонкие ферромагнитные плёнки силицида кобальта. Исследования методом сканирующей магнитополяриметрии показали, что образцы, имплантированные с дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, обладают одноосной магнитной анизотропией. Выявлено отсутствие влияния внешних механических напряжений, создаваемых при имплантации, на магнитные свойства пленок силицида кобальта.

Введение

Синтез силицидов в кремниевой матрице представляет значительный интерес для создания различных приборов полупроводниковой электроники. В частности, магнитные силициды являются перспективными материалами для приборов спиновой электроники, обеспечивая инжекцию спин-поляризованных электронов в полупроводники, а полупроводниковые силициды – одними из основных кандидатов для приборов оптоэлектроники [1]. Ранее было предложено формировать силициды переходных 3d-металлов в кремнии методом ионно-лучевого синтеза (ИЛС) [2-4]. Позже методом ИЛС в магнитном поле были получены ферромагнитные наноструктурированные пленки силицида Fe_3Si , обладающие одноосной магнитной анизотропией [5]. При этом методом сканирующей магнитополяриметрии было показано, что при наличии механических напряжений направление осей анизотропии в плоскости пленок меняется [6].

Целью данной работы являлось исследование тонких пленок ферромагнитного силицида кобальта, полученного методом ИЛС в магнитном поле.

Эксперимент

Исходным материалом для ионно-лучевого синтеза служили пластины монокристаллического кремния типа КДБ-10 (111). Имплантацию ионов Co^+ с энергией 40 кэВ проводили при плотности ионного тока 5 мкА/см^2 . Были получены две группы образцов с дозами $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В процессе облучения параллельно поверхности образцов прикладывалось магнитное поле напряженностью $\sim 200 \text{ Э}$.

Локальные магнитные свойства образцов исследовали с помощью оригинального сканирующего магнитополяриметра, который позволяет наблюдать меридиональный и экваториальный эффекты Керра. Азимутальные зависимости приведённой остаточной намагниченности M_r/M_s получали при вращении образца в плоскости пленки. Электронные Оже-спектры регистрировали с помощью Оже-микросонда JAMP-9500F, профилирование по глубине осуществлялось с помощью травления ионами аргона.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны кривые намагничивания, полученные методом магнитооптического эффекта Керра (МОЭК) в направлении ОЛН и ОТН для образца Si, имплантированного с дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для образцов, имплантированных с дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, ферромагнитного отклика не наблюдается. Построенные для области точек 6×6 азимутальные зависимости приведённой остаточной намагниченности M_r/M_s образуют топограмму (рис. 2) и позволяют наблюдать наличие магнитной анизотропии и направление ОЛН и ОТН.

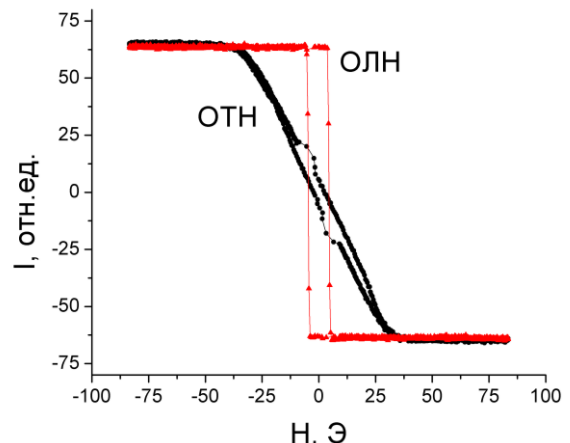


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристаллического кремния, имплантированного ионами кобальта с дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$ в магнитном поле $H \sim 200 \text{ Э}$.

Как видно из приведенной ниже топограммы, магнитная анизотропия образца является достаточно однородной – азимутальные кривые, измеренные в различных точках образца, практически идентичны. Необходимо отметить, что в процессе ИЛС в образцах присутствуют механические напряжения, связанные с их креплением на держателе. В случае имплантации ионов Fe^+ механические напряжения приводят к отклонению направлений ОЛН от направления внешнего магнитного поля. Такое различие, вероятно, связано с отсутствием влияния магнитострикции в случае синтеза силицидов Co. Известно, что константа магнитострикции аморфных соединений Co-Si-B на порядок меньше константы магнитострикции аморфных соединений Fe-Si-B [8].

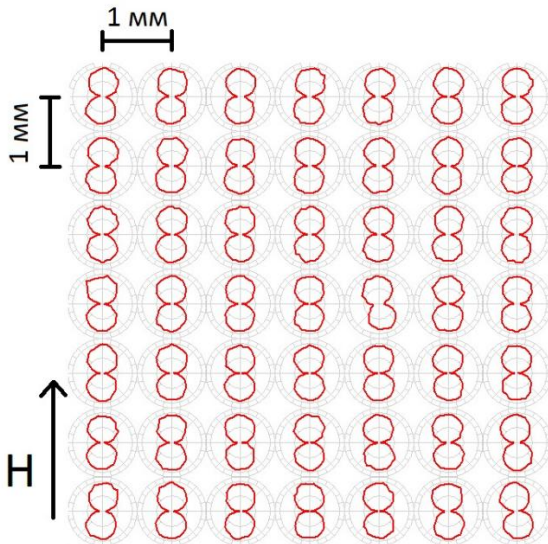


Рис. 2. Топограмма азимутальных зависимостей приведённой остаточной намагниченности монокристаллического кремния, имплантированного ионами кобальта с дозой $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² в магнитном поле $H=200$ Э.

Как следует из данных МОЭК, коэрцитивная сила исследуемых пленок составляет ~ 10 Э. Это соответствует значению коэрцитивной силы, установленной для аморфных пленок $\text{Co}_x\text{Si}_{1-x}$ [8], полученных методом магнетронного распыления. Известно, что такие пленки теряют ферромагнитные свойства при $x \leq 0.65$. Следует ожидать, что для ионно-синтезированных пленок с дозой $3 \cdot 10^{17}$ ион/см², для которых наблюдается ферромагнетизм, эффективная концентрация атомов Co $x \geq 0.65$. Исследования, проведенные методом Оже-электронной спектроскопии, указывают на заметно большую концентрацию Co в образцах,

имплантированных с дозой $3 \cdot 10^{17}$ ион/см², чем с $2 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Заключение

Таким образом, в работе было установлено, что:

- при имплантации ионов кобальта в кремний с дозой $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² во внешнем магнитном поле наблюдается формирование силицидов с ярко выраженной одноосной магнитной анизотропией;
- в отличие от ферромагнитных силицидов железа в силициде кобальта не наблюдается зависимости направления ОЛН от приложенных во время ионно-лучевого синтеза механических напряжений.

Список литературы

1. Ionescu A. et al. // Phys. Rev. B71. 2005. 094401.
2. Петухов В.Ю., Хайбуллин И.Б., Зарипов М.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 2. С. 104-107.
3. Зарипов М.М., Петухов В.Ю., Хайбуллин И.Б. // Электронная промышленность. 1985. Т.140, № 2. С. 37-39.
4. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Zhikharev V.A., Valeev V.F., Khaibullin R.I. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.B. 2009. V. 267. P. 1600.
5. Gumarov G.G., Konovalov D.A., Alekseev A.V., Petukhov V.Yu., Zhikharev V.A., Nuzhdin V.I., Shustov V.A. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2012. V. 282. P. 92-95.
6. Алексеев А.В., Гумаров Г.Г., Коновалов Д.А., Петухов В.Ю., Нухдин В.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 11. С. 37-42.
7. Baczewski L. // Journal de Physique Colloques. 1985. V. 46(C6). P. 405-408.
8. Vélaz M., Valvidares S. M., Diaz J., Morales R., and Alameda J. M. // IEEE transactions on magnetics. 2002. V. 38. № 5. С. 3078-3080.

ION-BEAM-SYNTHESIS OF FERROMAGNETIC THIN FILMS BY Co^+ IMPLANTATION INTO SILICON

V.V. Chirkov¹, G.G. Gumarov¹, V.Yu. Petukhov¹, V.F. Valeev¹, A.E. Denisov²

¹Kazan E. K. Zavoisky Physical -Technical Institute (KPhTI),
Sibirsky tract, 10/7, Kazan, 420029, Russia, chirkov672@gmail.com

²Nanotechnology Center of the Republic of Tatarstan,
Peterburgskaya St., 50, Kazan, 420017, Russia

A synthesis of silicides in a silicon matrix is of considerable interest for designing various semiconductor electronic devices. Earlier an ion beam synthesis (IBS) was proposed as an effective method for production of ferromagnetic silicides. Later IBS in a magnetic field has been used to obtain thin ferromagnetic nanostructured films of silicide Fe_3Si with an uniaxial magnetic anisotropy. Under mechanical stresses present in the film a variation of the in-plane magnetic anisotropy direction has been detected by the scanning magnetopolarimetric measurements. In the present work thin ferromagnetic cobalt silicide films were synthesized by Co^+ implantation into monocrystalline silicon in a magnetic field. The silicon wafers were implanted with 40 keV Co^+ ions with an ion current density of $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

The scanning magnetopolarimetric measurements showed that the samples implanted with a dose of $3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ possess an uniaxial magnetic anisotropy. No ferromagnetic response was detected for the samples implanted with a dose of $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$.

It should be noted that usually mechanical stresses originating from fastening a sample to a holder are present during the IBS process. Such mechanical stresses during implantation of Fe^+ ions result in a deviation of the directions of easy magnetization axes from that of the applied magnetic field. In contrast, for Co^+ implantation, no influence of external mechanical stresses on the magnetic properties of synthesized cobalt silicide films has been observed. This phenomenon is probably due to a negligible contribution of the magnetostriction during the Co silicide synthesis. Such an explanation is supported by the fact that a magnetostriction constant of amorphous Co-Si-B compounds is significantly smaller than that of amorphous Fe-Si-B compounds.

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

Д.И. Шлимас^{1,2)}, А.Л. Козловский^{1,2)}, М.В. Здоровец^{1,2)}, Е.Ю. Канюков³⁾,
Д.В. Якимчук³⁾, А.В. Петров³⁾, В.С. Русаков⁴⁾, К.К. Кадыржанов²⁾

¹⁾Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, 050032, Казахстан,
shlimas@mail.ru, artem88sddt@mail.ru, kadyrzhnov1945@gmail.com, mzdorovets@gmail.com

²⁾Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

³⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь,
ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by

⁴⁾Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия, rusakov@phys.msu.ru

Радиационно и химически модернизированные полимерные пленки нашли широкое прикладное применение не только в промышленности, но и в научной среде. Одним из таких направлений является темплатный синтез упорядоченных массивов наноструктур. В данной работе показаны результаты некоторых исследований свойств нанотрубок на основе Fe/Co и Fe/Ni, полученных данным методом. В качестве шаблонных матриц использовались трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и диаметрами $110 \pm 5 \text{ нм}$, а их толщина 12 мкм. Темплатный синтез проводился при разности потенциалов 1.5 и 2.0 В. Для исследования магнитных свойств нанотрубок был использован метод Мёссбауэровской спектроскопии. В ходе исследования было определено направление магнитной текстуры с вектором намагниченности, направленным под углом к оси нанотрубок.

Введение

В последние годы индустрия наносистем и наноструктурированных материалов стала одной из приоритетных областей науки благодаря тому факту, что физико-химические характеристики на нанометровом уровне значительно отличаются от проявляемых в макромире. Это делает актуальным изучение способов получения и исследования их уникальных характеристик. Гальваническое осаждение металлов в поры наноразмерных шаблонов является наиболее практичным и доступным методом. Данный метод позволяет получать наноструктуры необходимой геометрии, размерности и состава, регулируя всего несколько аспектов в ходе проведения эксперимента. Это оказывает значительное влияние на ряд характеристик получаемых нанобъектов. Перспективность применения наноструктур из сплавов на основе Fe, Ni, Co в области нанозлектроники благодаря их магнитным свойствам, обуславливает актуальность нашего исследования [1].

Мёссбауэровская спектроскопия является мощным методом исследования структурных особенностей вещества и позволяет получать информацию локального характера. Конечный результат зачастую является суперпозицией локальных особенностей свойств вещества, а не некоторым усреднением.

В роли зонда внутри твердого тела выступает Мёссбауэровское ядро, при помощи которого можно изучать динамические свойства, структурное, валентное и зарядовое состояние мёссбауэровского атома, а также фазовый состав, особенности атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур исследуемого вещества [2].

В данной работе были изучены магнитные характеристики синтезированных нанотрубок методом Мёссбауэровской спектроскопии при различных условиях осаждения. Мёссбауэровские исследования показали, что изменение разности потенциалов в процессе электрохимического осаждения оказывает значительное влияние на

стехиометрическое соотношение металлов в образце, что, в свою очередь, приводит к некоторым изменениям в магнитной структуре нанотрубок. В частности, к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_h и уменьшению сдвига мёссбауэровской линии δ .

Экспериментальная часть

При синтезе наноструктур гальваническим осаждением в качестве темплата были использованы трековые мембраны на основе ПЭТФ (полиэтилентерефталата) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и толщиной 12 мкм, а диаметр пор составил $110 \pm 5 \text{ нм}$. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 (г. Астана, Казахстан) ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон. Электрохимическое осаждение проводилось при напряжении 1.5В и 2.0В в потенциостатическом режиме. Состав раствора электролита представлен в таблице 1.

Таблица 1. Условия электроосаждения

| Образец | Темплат | Состав электролита |
|---------|--|--|
| Fe/Ni | Плотность пор – $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ Диаметр пор – $110 \pm 5 \text{ нм}$ | NiSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), FeSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), NiCl ₂ ×6H ₂ O (5 г/л), H ₃ BO ₃ (25 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (3 г/л). |
| Fe/Co | | CoSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), FeSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), H ₃ BO ₃ (25 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (3 г/л) |

Контроль за процессом синтеза наноструктур проводился при помощи мультиметра Agilent

34410А методом хроноамперометрии. Исследование структурных характеристик полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированного пучка. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $2\theta = 20 - 120^\circ$ с шагом 0.02° .

Мессбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра ^{57}Fe в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Для обработки мессбауэровских спектров использовался метод восстановления распределений сверхтонких параметров [3], реализованный в программе SpectrRelax [4].

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных наноструктур, проведенный при помощи РЭМ, показал, что наноструктуры представляли собой нанотрубки высотой равной толщине шаблона 12 мкм и диаметром равным диаметру пор шаблонных матриц. Качественный анализ был проведен с использованием энергодисперсионного анализа, который позволяет определить элементный состав, а также посмотреть соотношение металлов в образцах. Расшифровка ЭДА спектров представлена в таблице 2.

Таблица 2. Расшифровка ЭДА-спектров

| Образец | 1.5B | | | 2.0B | | |
|---------|------|------|----|-------|-------|----|
| | Fe | Ni | Co | Fe | Ni | Co |
| Fe/Ni | 79.6 | 20.4 | - | 86.54 | 13.46 | - |
| Fe/Co | 58 | - | 42 | 49 | - | 51 |

Для выявления кристаллической структуры Fe/Ni нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование.

Fe/Ni-нанотрубки представляли собой двухфазное соединение с кристаллическими решетками (111) для никеля и (110) для железа. Рентгенодифрактометрические исследования образцов на основе Fe/Co показали, что они являются однофазными и обладают ОЦК структурой.

Нанотрубки для проведения мессбауэровских исследований находились в шаблонной полимерной матрице. При измерениях образцы размещались так, чтобы оси нанотрубок были параллельны направлению полета γ -квантов.

Полученные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в Fe/Co нанотрубках представляли собой зеемановские секстеты с неоднородно уширенными линиями, обусловленными существованием неэквивалентных позиций атомов железа в структуре нанотрубок.

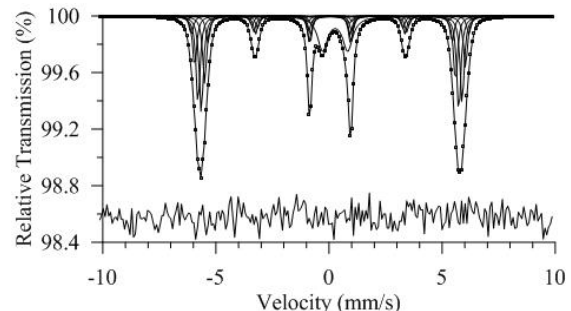


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{58}/\text{Co}_{42}$.

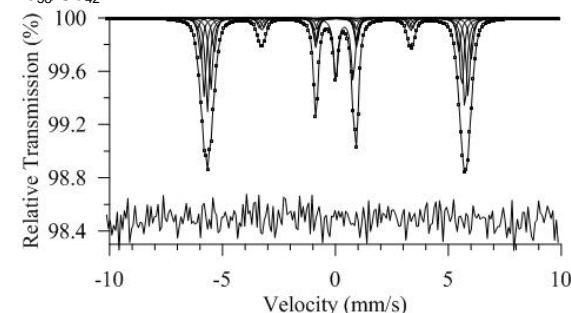


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{49}/\text{Co}_{51}$.

Среднее значение сверхтонкого магнитного поля H_h на ядрах ^{57}Fe составляет 356.2 ± 0.4 кОе для $\text{Fe}_{58}/\text{Co}_{42}$ и 354.2 ± 0.5 кОе для $\text{Fe}_{49}/\text{Co}_{51}$. Анализ спектров показал, что значения сверхтонкого поля H_h на ядрах ^{57}Fe возрастает с увеличением числа атомов Co в ближайшем окружении атомов Fe. Замещение одного атома железа на атом кобальта приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на 8.9 ± 0.4 кОе для $\text{Fe}_{58}/\text{Co}_{42}$ и на 9.0 ± 0.4 кОе для $\text{Fe}_{49}/\text{Co}_{51}$. При этом, сдвиг мессбауэровской линии уменьшается на 0.004 ± 0.002 мм/с.

Для Fe/Ni-нанотрубок мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe , так же как и для Fe/Co, представляет собой зеемановский секстет с неоднородно уширенными линиями, обусловленными существованием неэквивалентных позиций атомов железа в структуре нанотрубок.

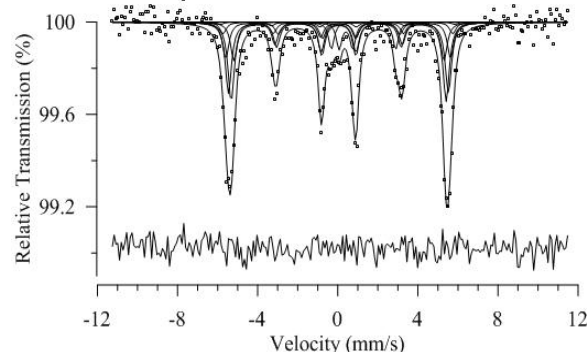


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{70.8}/\text{Ni}_{20.4}$.

Анализ спектра показал, что значения сверхтонкого поля H_n на ядрах ^{57}Fe возрастает, а изомерного сдвига δ убывают с увеличением m_{Ni} . Замещение одного атома железа на атом никеля приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n на 7.6 ± 0.8 кОе. При этом сдвиг мессбауэровской линии δ уменьшается на 0.013 ± 0.007 мм/с. Среднее значение сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe составляет 337.7 ± 0.4 кОе, а сдвига δ составляет 0.040 ± 0.006 мм/с. Среднее значение угла между вектором сверхтонкого магнитного поля и геометрической осью нанотрубок составляет $37.9 \pm 1.1^\circ$.

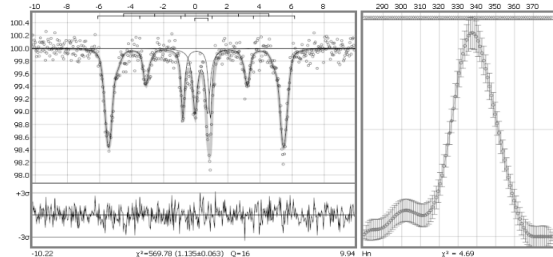


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{86.54}/\text{Ni}_{13.46}$.

Значения сверхтонкого поля локализуются в области от 290 кОе до 360 кОе. Это означает, что в составе нанотрубок не обнаруживаются магнитоупорядоченные оксиды железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4). При этом в распределении сверхтонкого поля $\rho(H_n)$ наблюдаются характерные локальные максимумы, вызванные различными локальными окружениями мессбауэровского атома железа.

С увеличением прикладываемой разности потенциалов при осаждении на спектрах на рисунках 5 и 6 наблюдается увеличение интенсивности пиков. Так же наблюдается смещение второго локального максимума с 280 кОе на 300 кОе. С увеличением разности потенциалов на 30 % и увеличением значения параметра кристаллической решетки величина угла изменилась на 2° .

Заключение

В данной работе рассмотрена зависимость некоторых физических характеристик от разности потенциалов в ходе гальванического осаждения. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор $1,0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и толщиной 12 мкм. Для изучения структурных характеристик полученных нанотрубок были использованы методы ЭДА, РЭМ, РСА. Проведены мёссбауэровские исследования магнитных характеристик образцов. Анализ РЭМ – снимков показал, что геометрия нанотрубок полностью соответствует характеристикам темплата. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что полученные образцы обладали кристаллической структурой: Fe/Co-нанотрубки с ОЦК решеткой являлись однофазными, а для Fe/Ni наблюдалось две фазы: (110) и (111) соответственно. Мёссбауэровские исследования показали, что изменение разности потенциалов в процессе электрохимического осаждения оказывает значительное влияние на стехиометрическое соотношение металлов в образце, что, в свою очередь, приводит к некоторым изменениям в магнитной структуре нанотрубок. В частности, к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n и уменьшению сдвига мёссбауэровской линии δ .

Данная работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан, № 45 от 12. 02.2015г.

Список литературы

1. Андреевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5. С. 50.
2. Русаков В.С. Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Алматы: ОПНИ, 2001.
3. Rusakov V.S. // Izv. Ross. Akad. Nauk. Ser. Fiz. 1999. V. 63. P. 1389.
4. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.

MÖSSBAUER INVESTIGATIONS OF MAGNETIC STRUCTURE OF METALLIC NANOTUBES

D.I. Shlimas^{1, 2)}, A.L. Kozlovskiy^{1, 2)}, M.V. Zdorovets^{1, 2)}, V.Yu. Kanyukov³⁾,
D.V. Yakimchuk³⁾, A.V. Petrov³⁾, V.S. Rusakov⁴⁾, K.K. Kadyrzhanov²⁾

¹⁾Institute of Nuclear Physics of Kazakhstan Atomic Energy Committee, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan, shlimas@mail.ru, artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, mzdorovets@gmail.com

²⁾L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan

³⁾Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Brovki str. 19, Minsk, 220072, ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by

⁴⁾M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia rusakov@phys.msu.ru

Radiation and chemical modernized polymer films have been widely applied in industry, and also in scientific. One of such directions is the template synthesis of ordered arrays of nanostructures. In this paper we show the results of some investigations of the properties of nanotubes based on Fe / Co and Fe / Ni, obtained by this method. Ion-tracks membranes based on polyethylene used as templates with a density $1.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ and pore diameters of $110 \pm 5 \text{ nm}$ and the thickness 12 mkm. Template synthesis was carried out at a potential difference of 1.5V and 2.0V. Mossbauer spectroscopy was used to investigate magnetic properties of nanotubes. The study determined the direction of the magnetic texture with the magnetization vector directed at an angle to the axis of the nanotubes.

THE TRANSMITTANCE TEMPERATURE DEPENDENCE AND SPIN GLASS-LIKE BEHAVIOR IN THE NANOCOMPOSITE Fe – In₂O₃ THIN FILMS

I.A. Tambasov¹⁾, M.S. Platonov¹⁾, S.G. Ovchinnikov^{1,3)}, V.G. Maygkov^{1,2)}, A.A. Ivanenko¹⁾,
L.E. Bykova¹⁾, V.S. Zhigalov^{1,2)}, D.S. Savransky³⁾, E.V. Yozhikova²⁾

¹⁾*Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Akademgorodok 50, Krasnoyarsk, 660036, Russia, tambasov_igor@mail.ru, platonov@iph.krasn.ru,
sgo@iph.krasn.ru, miagkov@iph.krasn.ru, iva.1966@list.ru, lebyk@iph.krasn.ru, hgalov@iph.krasn.ru*

²⁾*Reshetnev Siberian State Aerospace University,
Krasnoyarsk Worker 31, Krasnoyarsk, 660014, Russia, k_yozh@mail.ru*

³⁾*Siberian Federal University,
Svobodny prospect 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia, savranskydm@gmail.com*

The ferromagnetic Fe-In₂O₃ nanocomposite thin film has been synthesized by the thermite Fe₂O₃ + In → Fe-In₂O₃ reaction. The transmittance (400 – 1100 nm) was measured at temperatures from 320 to 5 K. It was found that the transmittance increases when temperature decreases. For wavelength 600, 700, 800, 900 and 1000 nm maximum change of transmittance was ~ 3.2, 4.2, 4.8, 5.1 and 5.4 %, respectively. From transmittance spectra, spin glass-like behavior was observed near ~ 36 K and confirmed by magnetization measurements. The Verwey transition was identified at ~ 127 K by magnetization measurements. We have shown direct relationship between transmittance and magnetization of nanocomposite Fe – In₂O₃ thin film near ~ 36 K and give proposed possible mechanism this phenomena.

Introduction

The control of magnetic properties by light is an area of research that has attracted considerable attention in the recent years [1, 2]. One of the clearest examples is photoinduced magnetism [3, 4]. The photoinduced magnetism is understood as a change in the properties of the magnetic materials by light. For example, it has shown that the change of magnetic state in the Mg_{1.5}FeTi_{0.5}O₄ spinel ferrite films from a spin glass to ferrimagnet has been achieved over a wide temperature range below 160 K by means of light irradiation [5]. Photo-induced bias of the hysteresis loop in ferrites at room temperature has been reported [6]. It has reported that room-temperature-photoinduced magnetization was observed in spinel ferrite Al_{0.2}Ru_{0.8}Fe₂O₄ thin films [7]. An increase in the critical temperature from 16 to 19 K was observed as a result of red light illumination of cobalt-iron cyanide [8]. On the other hand, a reverse process of photoinduced magnetism is changes of the optical properties that depending on the magnetic state of material. In such a case, optical transmittance spectroscopy can be applied for study if transparent or semitransparent magnetic materials are used.

Recently, we have successfully synthesized ferromagnetic Fe-In₂O₃ nanocomposite thin films which have magnetic properties at room temperature [9]. Our ferromagnetic Fe-In₂O₃ nanocomposite thin films have semi-transparency in visible region because of a large amount of iron atoms was used in the solid phase reaction (1In:1Fe). Moreover, research of nanocomposite thin films based on indium oxide which contain magnetic phases become an urgent task. So, the use of optical transmittance spectroscopy to investigate properties of Fe-In₂O₃ nanocomposite thin films and other similar nanocomposite films in the context of magnetic properties is actual problem.

Here, the first time the transmittance temperature

dependence of Fe-In₂O₃ nanocomposite thin film is demonstrated in the wavelength range 400 – 1100 nm at temperature from 320 to 5 K. It was shown that temperature transmittance change is in correlation with the change of the magnetization. The maximum increase of transmittance at decreasing temperature was ~ 5.4 %. The spin glass-like behavior in the nanocomposite Fe – In₂O₃ thin films was also first time observed at ~ 36 K by optical transmittance spectroscopy. This spin glass-like behavior is confirmed by the magnetization temperature measurements.

Experimental procedure

The nanocomposite Fe – In₂O₃ thin films were first time obtained by the exothermic reaction in the In/Fe₂O₃ bilayer. This synthesis method is detail described in our previous work [9]. To measure transmittance temperature dependence of Fe-In₂O₃ nanocomposite thin film, we have used Fourier spectrometer Bruker Vertex 80V with closed cycle cryostat Oxford Instruments. Magnetic measurements were carried out by MPMS-XL SQUID magnetometer (Quantum Design) in-plane magnetic fields.

Results and discussion

The transmittance of Fe-In₂O₃ film versus wavelength (400 – 1100 nm) at different temperatures is shown in Fig. 1. It is clearly seen that the transmittance increases with decreasing temperature. It should be noted the relative change in transmittance to be rather observed in the near infrared range. On the other hand, we have produced undoped In₂O₃ thin films on a glass substrate by autowave oxidation and measured transmittance spectra (400 – 1100 nm) at temperatures from 320 to 5 K. We have not noticed any changes of transmittance spectra.

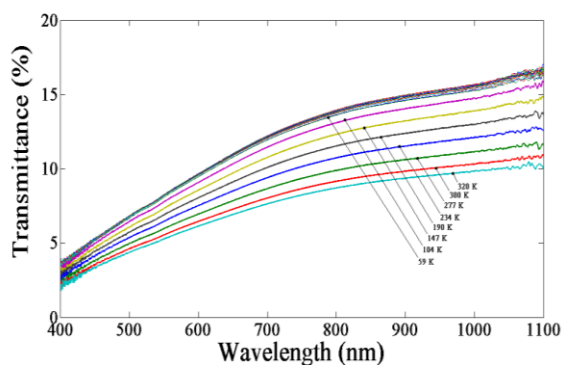


Fig. 1. The Fe-In₂O₃ thin transmittance spectra measured at temperatures from 320 to 5 K.

We have conducted magnetization temperature measurements of nanocomposite Fe – In₂O₃ thin film such as zero field cooling (ZFC) and field cooling (ZF) at 500 Oe in the sample plane. These measurements were necessary to analyze the observed optical phenomenon at 36 K with magnetic properties of Fe – In₂O₃ thin film. Fig. 2 shows the relative magnetization of nanocomposite Fe – In₂O₃ thin film depending on the temperature. The relative magnetization was defined as $M(T)/M(300)$. With decreasing temperature the magnetization measured at ZFC and FC increases up to 127 K. Below 127 K sharp decrease of magnetization was observed. It is worth noting that our nanocomposite Fe – In₂O₃ thin films contain also a part of Fe₃O₄ phase (~ 35 %).

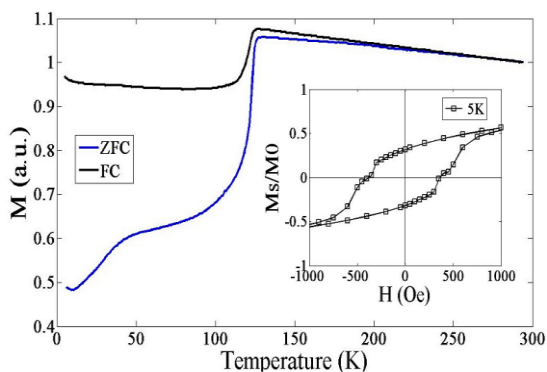


Fig. 2. The relative magnetization temperature dependence of nanocomposite Fe – In₂O₃ thin film measured at ZFC and FC. The inset is the hysteresis loop measured at 5 K, where M₀ is a saturation magnetization.

The inset of Fig. 2 shows the hysteresis loop measured at 5 K. The hysteresis loop form clearly indicates the existence of two magnetic phases (α -Fe and Fe₃O₄) [9]. Thus, we assume that this sharp decrease of magnetization is associated with Verwey

transition which is typical for Fe₃O₄. As shown in Fig. 2, the magnetization measured at ZFC has peculiarity near ~ 40 K. However, this peculiarity is not observed at FC measurement. Similar behavior of the magnetization is often associated with spin glass transition.

Conclusions

In conclusion, we have synthesized ferromagnetic Fe-In₂O₃ nanocomposite thin film and conducted temperature transmittance (400 – 1100 nm) and temperature magnetization measurements. It has been shown that at decreasing temperature, the transmittance increases. For wavelengths of 600, 700, 800, 900 and 1000 nm the maximum change of transmittance was ~ 3.2, 4.2, 4.8, 5.1 and 5.4 %, respectively. Spin glass-like behavior was observed near ~ 36 K by optical transmittance spectroscopy and confirmed by magnetization measurements.

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants # 14-02-31051-mol-a.), by the Council for Grants of the President of the Russian Federation (SP-317.2015.1, SP-938.2015.5), by the grant of KSAI „Krasnoyarsk regional fund of supporting scientific and technological activities“ and by the program of Foundation for Promotion of Small Enterprises in Science and Technology (“UMNIK” program).

References

1. Pejakovic D.A., Manson J.L., Miller J.S., Epstein A.J. // Physical Review Letters. 2000. V. 85. № 9. P. 1994-1997.
2. Mangin S., Gottwald M., Lambert C. H., Steil D., Uhlir V., Pang L., Hehn M., Alebrand S., Cinchetti M., Malinowski G., Fainman Y., Aeschlimann M., Fullerton E.E. // Nature Materials. 2014. V. 13. № 3. P. 287-293.
3. Kovalenko V.F., Nagayev E.L. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1986. V. 148. № 4. P. 561-602.
4. Nagaev E.L. // Physica Status Solidi B-Basic Research. 1988. V. 145. № 1. P. 11-64.
5. Muraoka Y., Tabata H., Kawai T. // Applied Physics Letters. 2000. V. 76. № 9. P. 1179-1181.
6. Katsnelson E.Z., Chervinsky M.M. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. V. 321. № 17. P. 2550-2555.
7. Kanki T., Hotta Y., Asakawa N., Seki M., Tabata H., Kawai T. // Applied Physics Letters. 2008. V. 92. № 18.
8. Sato O., Iyoda T., Fujishima A., Hashimoto K. // Science. 1996. V. 272. № 5262. P. 704-705.
9. Myagkov V.G., Tambasov I.A., Bayukov O A., Zhigalov V.S., Bykova L.E., Mikhlin Y.L., Volochaev M.N., Bondarenko G.N. // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 612. P. 189-194.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАНОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ХРОМ-ФУЛЛЕРИТ-ХРОМ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, baran@bsu.by

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа и наноиндентирования проведены исследования структуры, фазового состава и нанотвердости трехслойных пленок хром-фуллерит-хром, подвергнутых имплантации ионами В⁺ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²). Установлено, что в результате ионной имплантации происходит перемешивание слоев хрома и фуллерита, твердофазное взаимодействие, в результате которого формируется гетерофазная структура с повышенным значением нанотвердости по сравнению с неимплантированными образцами.

Введение

Металлофуллеритовые пленки имеют широкую перспективу использования в наноэлектронике, нелинейной оптике, фотонике. Допирование фуллерита атомами различных металлов приводит к изменению его электрофизических свойств в широком диапазоне: от диэлектрических до сверхпроводящих [1, 2]. Получать наноконпозиционные материалы на основе металлов и фуллеренов можно различными способами: методом конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока, путем термического отжига слоистых систем металл-фуллерит, сплавлением в тигле легкоплавких металлов и фуллеренов, а также с помощью ионной имплантации.

Для практического использования фуллеренов содержащих материалов в различных областях науки и техники очень важно понимание процессов, происходящих в этих материалах при воздействии ионных пучков.

Исследование взаимодействия ускоренных ионов с пленками фуллерита показало, что даже при низкой энергии имплантируемых ионов (< 100 кэВ) при определенных параметрах столкновения с молекулами матрицы происходит разрушение C₆₀ и наблюдается высокий коэффициент распыления [3-5].

В ряде работ [6-14] экспериментально установлено, что при ионной имплантации в фуллеритовых пленках происходят различные процессы, вызывающие изменение их свойств: аморфизация слоев, графитизация, образование текстуры, изменение размера зерен, распыление пленок, полимеризация, разрушение молекул фуллерена, образование эндодральных молекул. Вероятность и степень проявления того или иного процесса определяется типом ионов, их энергией, дозой имплантации и геометрией эксперимента. Результаты некоторых работ находятся в противоречии друг с другом. Так, в работах [9-11] обнаружено, что при имплантации фуллерита ионами с энергией порядка единиц кэВ происходит фрагментация молекул C₆₀. В работе же [14] утверждается, что при столкновении медленных ионов (диапазон кэВ- энергий) с молекулами C₆₀ проявляются процессы, сопровождающиеся захватом электронов налетающим ионом, при этом молекула C₆₀ не разрушается.

Представляет научный интерес изучение процессов, происходящих в слоистой металл – фул-

леритовой структуре при внедрении заряженных частиц, когда пленка фуллерита защищена металллическим слоем.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры, фазового состава и нанотвердости пленок хром-фуллерит-хром, подвергнутых имплантации ионами бора.

Методика эксперимента

Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП – 5М получены трехслойные пленочные структуры хром – фуллерит – хром. Нижний слой хрома исключает возможность взаимодействия молекул C₆₀ с подложкой, а верхний слой — с кислородом воздуха. Известно, что фуллерены на воздухе могут окисляться [1]. В качестве исходных компонентов использовались фуллереновый порошок C₆₀ чистоты 99.9 % и хром химической чистоты, в качестве подложек — окисленный монокристаллический кремний с ориентацией поверхности (111). Давление остаточных паров газа в вакуумной камере при получении образцов не превышало значения $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па. Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки при температуре 870 К. Толщина нижнего слоя хрома составила 200 нм, пленки фуллерита – 300 нм, верхнего слоя хрома – 100 нм. Толщина слоев выбиралась таким образом, чтобы максимум дефектов, создаваемых имплантацией, приходился на границу раздела слоев хрома и фуллерита со стороны имплантации, а дальняя граница раздела C₆₀ – Cr ионами не достигалась. При такой схеме эксперимента дальняя граница раздела может служить репером для анализа диффузионных процессов, происходящих на ближней границе раздела в результате каскада столкновений, вызванного ускоренными ионами при внедрении в пленку.

Пленки имплантировались ионами бора с энергией 80 кэВ. Доза имплантации составила $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока 3.5 мкА/см².

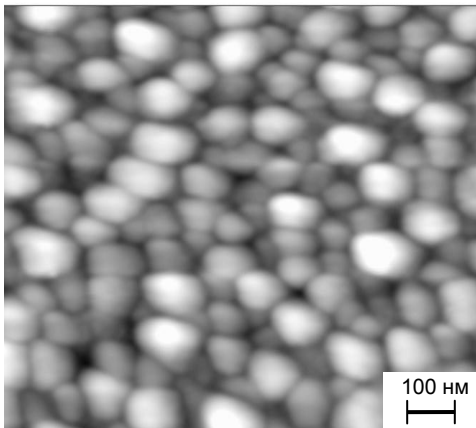
Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН – 4.13 в медном K_α – излучении. Измерения нанотвердости — на ультрамикротвердометре «SHIMADZU DUN-202» с использованием трехгранного индентора Берковича.

Метод атомно-силовой микроскопии использовался для исследования топографии поверх-

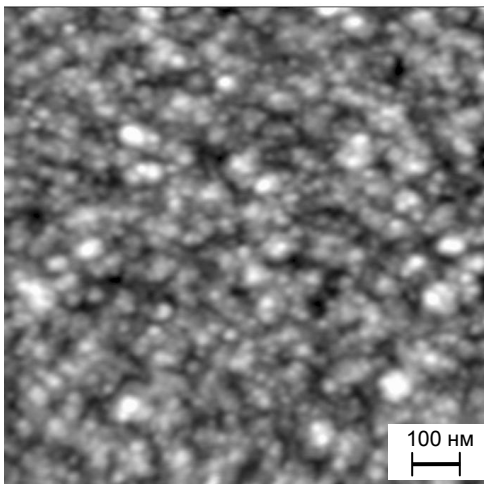
ности пленок хром-фуллерит-хром. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro в полуконтактном режиме [15]. При проведении измерений в качестве зондовых датчиков использовались специальные суперострые кантилеверы с радиусом закругления кончика иглы менее 3 нм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При конденсации пленок хрома и фуллерита на подложки из окисленного монокристаллического кремния формируется гранулированная структура. Средний латеральный размер гранул хрома составляет 15 нм, размер структурных элементов фуллеритового слоя 80 нм (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Структура свежесконденсированных пленок фуллерита (а) и хрома (б).

На спектрах рентгеновской дифракции трехслойных пленок хром – фуллерит – хром присутствуют все линии хрома в заданном интервале углов (рис. 2), что свидетельствует о поликристаллической структуре пленок. При детальном анализе рентгеновских рефлексов обнаружено расщепление линии Cr (211) вследствие искажения кристаллической решетки хрома, обусловленного перемешиванием контактирующих слоев Cr и фуллерита уже на стадии получения образ-

цов. Однако центр тяжести рентгеновских максимумов (110) и (200) не смещен по сравнению с равновесным положением, что свидетельствует в пользу локальности возникновения внутренних механических напряжений на границе раздела пленок. Фуллеритовая фаза представлена набором узких линий, которые индицируются в гексагональной сингонии $R\bar{6}[3]/m\bar{m}c$ (параметры решетки $a = 1.020$ нм, $c = 1.638$ нм), хотя используемый для сублимации порошок C_{60} имел ГЦК решетку, что обусловлено высокой скоростью напыления пленок (рис. 2).

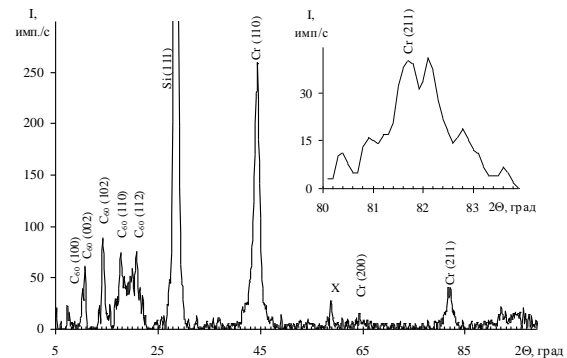


Рис. 2. Рентгенограмма свежесконденсированных пленок Cr – C_{60} – Cr.

Имплантация ионами бора пленок хром-фуллерит-хром приводит к увеличению размера структурных элементов до 25 нм в приповерхностных слоях (рис. 3).

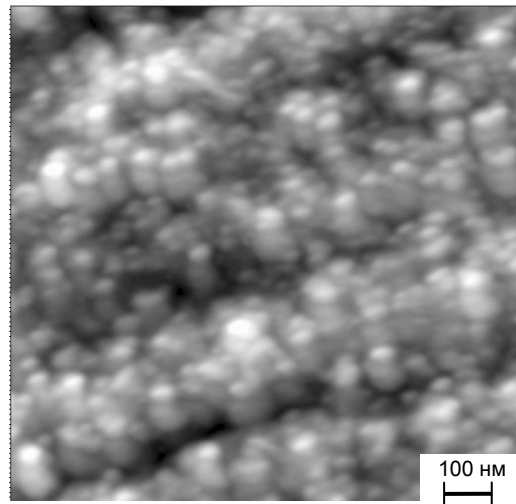


Рис. 3. Структура пленок Cr – C_{60} – Cr, имплантированных ионами бора ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²).

Методом TRIM проведен расчет полного каскада столкновений в пленках C_{60} при имплантации ионов бора. При изучении радиационных повреждений в металлах одним из основных параметров является пороговая энергия смещения, определяемая как кинетическая энергия каскадного атома, которая оставляет его в равновесном положении и не смещает. Если при столкновении атому кристалла передается кинетическая энергия больше пороговой, то образуется пара Френ-

келя. В случае имплантации кластера C_{60} легкими ионами ситуация иная. Масса молекулы C_{60} составляет 720 а.е.м., а масса используемых для имплантации легких ионов бора во много раз меньше ($M_B = 10.01$ а.е.м.). Поэтому основным процессом будет не смещение молекул из равновесного положения, а выбивание атомов углерода из C_{60} , и в каскаде столкновений будут участвовать атомы углерода, выбитые из каркаса молекулы при столкновении с ионами.

В работе [16] показано, что при кинетической энергии столкновения 29.1 эВ и больше происходит выбивание атома углерода из каркаса молекулы. Теряя кинетическую энергию во время многократных столкновений с другими атомами, первично выбитый атом может проникнуть внутрь молекулы.

Ионы бора обладают такой энергией на глубине порядка 120 нм, и вполне вероятно образование захороненного слоя из эндодральных молекул $B@C_{60}$.

Данные рентгеноструктурного анализа (рис. 4) свидетельствуют о протекании рекристаллизационных процессов в имплантированных пленках: увеличивается интенсивность рентгеновских максимумов от кристаллической решетки фуллерита и хрома, уменьшается степень расщепления линии $Cr(211)$. Однако в области углов 90-100 град. увеличивается интенсивность гало, обусловленное наличием нескореллированных молекул C_{60} . Увеличение количества таких молекул можно объяснить смещением их из узлов кристаллической решетки в результате каскада столкновений.

Нанотвердость имплантированных пленок увеличивается от 0.56 до 1.2 ГПа по сравнению с неимплантированными.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на окисленный монокристаллический кремний атомов олова и молекул фуллерена формируется гранулированная структура пленки фуллерита гексагональной модификации со средним размером гранул 80 нм и лабиринтоподобная структура тетрагонального олова с характерными размерами структурных элементов 500 нм.

Ионная имплантация бором пленок хром-фуллерит-хром приводит к перемешиванию слоев и рекристаллизации пленок, за счет чего образуется гетерофазная структура с повышенным значением нанотвердости.

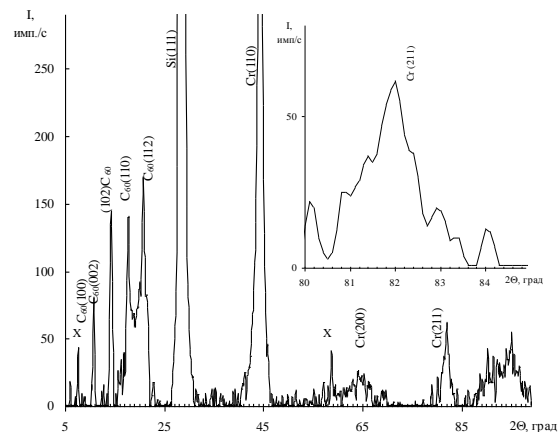


Рис. 4. Рентгенограмма пленок $Cr - C_{60} - Cr$ после имплантации ионов B^+ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²).

Список литературы

1. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 2. С. 113-142.
2. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
3. Todorovic-Markovic B. et al. // Appl. Surface Sci. 2006. V. 144. № 1-4. P. 75-81.
4. Tripathi A. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005. V. 236. P. 186-194.
5. Lavrentiev V. e. al. // Chemical Physics Letters. 2006. V. 423. P. 366-370.
6. Narayanan K.L., Yamaguchi M. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 14. P. 2106-2107.
7. Макарова Т.Л. // Физ. и техн. полупроводников. 2001. Т. 35. № 3. С. 257-293.
8. Foester C.E., Serbena F.C. // Nucl. Instrum and Meth. Phys. Res. B. 1999. V. 148. № 2. P. 634-638.
9. Narayanan K.L. et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 21. P. 5227-5231.
10. Jin Yun Fan, et al. // High Energy Phys. and Nucl. Phys. 2000. V 24. № 1. P. 82-86.
11. Todorovic-Markovic B. et. al. // Appl. Surface Sci. 2006. V. 144. № 1-4. P. 75-81.
12. Tripathi A. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005. V. 236. P. 186-194.
13. Vasily Lavrentiev et al. // Chemical Physics Letters. 2006. V. 423. P. 366-370.
14. Афросимов В.В., Басалаев А.А., Кашников К.В., Панов М.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 3. С. 486-487.
15. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 144 с.
16. Zawislak F.C., Baptista D.L. // Nucl. Instrum and Meth. Phys. Res. B. 1999. V. 149. № 3. P. 336-342.

STRUCTURE-PHASE COMPOSITION AND NANOHARDNESS OF CHROME-FULLERITE-CHROME FILMS IRRADIATED BY BORON IONS

Luidmila Baran

Belarusian State University, Nezavisimosti ave. 4, Minsk 220030, Belarus, baran@bsu.by

By methods of atomic force microscopy, X-ray diffraction and nanoindentation the research of change of structure-phase composition and nanohardness of the chrome – fullerite – chrome films, subjected to implantation by B^+ ions ($E = 80$ keV, $F = 5 \cdot 10^{17}$ ions/sm²) are submitted. It is established, that as a result of Boron ion implantation of the chrome – fullerite – chrome films, chrome and fullerite interdiffusion on surfaces, that is the solid-phase interaction and as a result of which forms the heterophase with increased nanohardness.

СТРУКТУРНЫЕ И ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПММА С ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК

В.Ф. Валеев¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, М.Ф. Галяутдинов¹⁾, Е.В. Нуждин²⁾, И.Р. Сафина²⁾, А.Л. Степанов¹⁾

¹⁾Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Сибирский тракт 10/7, Казань, 420029, Россия

²⁾Казанский национальный технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ, К. Маркса 31/7, Казань, 420111, Россия

valkazanilu@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, evgenyboom@gmail.com, irsafina92@yandex.ru, aanstep@gmail.com

В работе предложена методика формирования оптических дифракционных элементов на поверхности полимера (полиметилметакрилата - ПММА) при его низкоэнергетической имплантации ионами благородных металлов (серебра) через поверхностную маску. Имплантация проводилась ионами Ag^+ энергией 30 кэВ и дозами $5.0 \cdot 10^{14}$ - $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² через поверхностную металлическую проволочную маску с квадратными отверстиями размером 20 мкм. В процессе имплантации в незащищенных областях облучаемого ПММА были синтезированы наночастицы серебра, как это следует из оптических спектров их плазмонного поглощения и наблюдений на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Формирование периодических поверхностных микроструктур при локальном ионном распылении ПММА во время имплантации наблюдалось на АСМ и оптическом микроскопе. Эффективность функционирования дифракционного оптического элемента на микроструктурах ПММА с наночастицами серебра показана при его зондировании излучением лазера в видимом диапазоне.

Введение

Композиционные микроструктурированные материалы, содержащие наноразмерные элементы, являются перспективными с точки зрения их применения в качестве оптических дифракционных элементов и фотонных кристаллов [1]. На практике такие дифракционные решетки (ДР) могут быть использованы в элементах оптической коммуникации для введения в тонкопленочные волноводы лазерного излучения или фильтрации в волноводе оптического сигнала (решетки Брегга). При этом в структуре периодических ДР могут быть использованы такие наноразмерные элементы, как наночастицы благородных металлов [2]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс - ППР) под действием электромагнитной волны света и вызванное резонансное усиление локального поля существенно модифицируют диэлектрические константы эффективных сред на различных частотах света [3].

Цель настоящего исследования заключается в формировании ДР для видимого диапазона на основе полимерных матриц, в периодических областях которых синтезированы наночастицы благородных металлов методом ионной имплантации. Полимерные материалы в настоящее время активно используются для построения различных типов оптических волноводов и управляющих светом фотонных элементов, таких как призмы, линзы и др.

Для синтеза металлических наночастиц с целью формирования структур для ДР предлагается использовать технологию ионной имплантации через поверхностные маски [3]. Ранее в нашей работе [4] впервые на практике была продемонстрирована принципиальная возможность формирования наночастиц серебра в ПММА (Ag :ПММА) при помощи низкоэнергетической имплантации. Однако в ряде

недавних публикаций приоритет по созданию Ag :ПММА материала тем же способом неоправданно приписывают исключительно своим исследованиям, например в работе [5]. В настоящем докладе сообщаем о дальнейшем развитии нашей методики, представленной в [4], для создания на ее основе плазмонных дифракционных микроструктур из Ag :ПММА [6].

Эксперимент

Для получения ДР на полимерной основе была использована оптически-прозрачная подложка полиметилметакрилата (ПММА). Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, дозами облучения от $5.0 \cdot 10^{14}$ и до $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 2 мкА/см² по технологии, описываемой в работе [4], через поверхностную маску – металлическую сетку с размерами ячейки 20 мкм.

Спектры оптического пропускания образцов Ag :ПММА были измерены на спектрофотометре Avantes-2048. Локальная морфология поверхности была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с помощью Innova Bruker. Визуализация глубинного профиля решетки, возникающей в результате ионного распыления ПММА при имплантации, осуществлялась с помощью профилометра ContourGT-K Bruker и оптического микроскопа Микромед. Анализ оптических дифракционных картин от ДР проводился при их зондировании полупроводниковым лазером на длине волны 530 нм.

Результаты и их обсуждение

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного серебра с энергией 30 кэВ в ПММА по глубине с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 показало, что в приповерхностном имплантированном слое полимера происходит накопление атомов серебра. Общая толщина имплантированного слоя, а,

следовательно, и толщина активного слоя формируемой ДР в ПММА, для данных условий имплантации не превышает 100 нм.

На рис. 1 приведены спектры линейного оптического пропускания для исходного ПММА, а также имплантированного различными дозами Ag:ПММА. Как видно из рисунка, в процессе образования происходит монотонное понижение прозрачности образца (кривые 1 и 2), обусловленные разрушением структуры полимера, и, в частности, образованием углеродных фрагментов [4, 7]. Начиная с дозы $1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см² в спектре Ag:ПММА наблюдается появление селективной полосы поглощения с максимумом ~ 500 нм (кривая 3), обусловленной образованием Ag-наночастиц и проявлением эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [3]. С ростом ионной дозы наблюдается смещение данного максимума в сторону длинных волн, что соответствует повышению концентрации серебра в образце и увеличению размеров Ag-наночастиц [4].

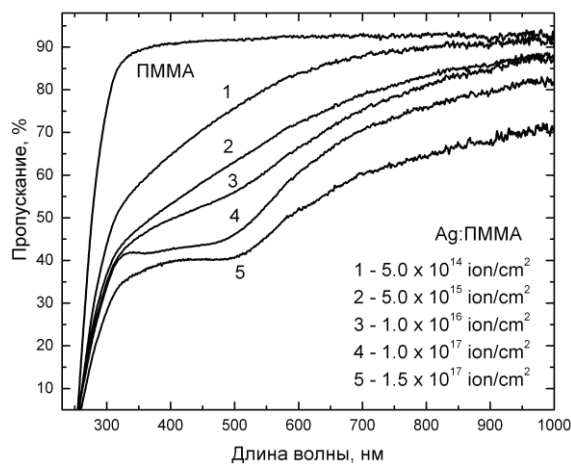


Рис. 1. Спектры оптического пропускания необлученного ПММА и Ag:ПММА, полученного имплантацией различными дозами.

Для формирования ДР была выбрана доза $2.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², при которой гарантировано образование Ag-наночастиц. АСМ-изображение поверхности такого образца Ag:ПММА в области поверхности, не защищенной маской, приведено на рис. 2. В отличие от относительно ровной поверхности необлученного ПММА, шероховатость которого не превышала 1.5 нм, морфология имплантированной области Ag:ПММА характеризуется наличием полусферических образований, как результат частичного обнажения сферических Ag-наночастиц на поверхности, аналогично тому, как это наблюдалось ранее для ионно-синтезированных Ag-наночастиц на стеклах [3]. Формирование наночастиц на имплантированной поверхности ПММА согласуется с появлением их оптического спектра ППР-поглощения (рис. 1).

Поверхностные микроструктуры на имплантированном ионами серебра через маску ПММА, наблюдались на оптическом микроскопе (рис. 3). Как видно из рисунков, вся поверхность образца представляет собой упорядоченную решетку с

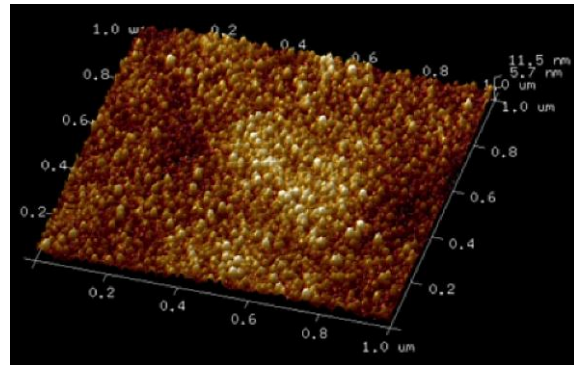


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности Ag:ПММА.

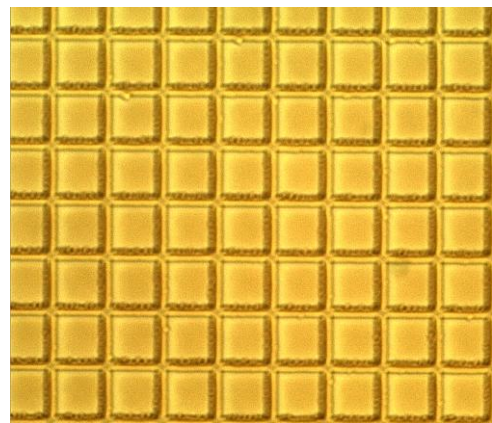


Рис. 3. Изображение, полученное на оптическом микроскопе, микроструктурированного ПММА, имплантированного ионами серебра через поверхностьную маску. Размер ячейки ДР 20 мкм.

ячейками размером 20 мкм, которые сформированы при имплантации ПММА ионами серебра в заданном режиме. При этом квадратная область ячеек представляет собой ионно-облученный ПММА, т.е. структуру полимера с Ag-наночастицами, проявляющими ППР поглощение в видимом диапазоне (рис. 1). Стенки между квадратными ячейками решетки состоят из необлученного полимера.

Фрагмент образца в области края квадратной ячейки маски, представленный в качественной 3D-проекции оптического изображения, полученного на профилометре, наблюдаемый на границе между ПММА и Ag:ПММА (рис. 4), однозначно указывает на то, что во время имплантации ПММА ионами серебра и формирования структуры ДР происходит эффективное распыление поверхности подложки ПММА. В результате на облученной части ПММА образуется впадина, являющаяся ступенькой на границе между ПММА и Ag:ПММА.

Поскольку известно, что имплантация ионами металла диэлектрика приводит к увеличению его показателя преломления вплоть до $\sim 1.7 - 1.9$ для видимой области спектра (особенно на частотах ППР наночастиц) [3], то очевидно, в результате имплантации ПММА через маску формируется микроструктура с периодически-изменяемым распределением оптических констант материала ($n_{\text{SiO}_2} = 1.5$), т.е. между ячейками решетки и ее

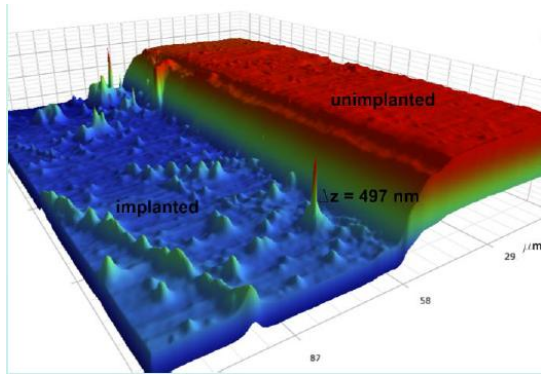


Рис. 4. 3D-фрагмент изображения, полученного на оптическом профилометре, поверхности ПММА в области маски, демонстрирующий распыление полимера в результате имплантации ионами серебра.

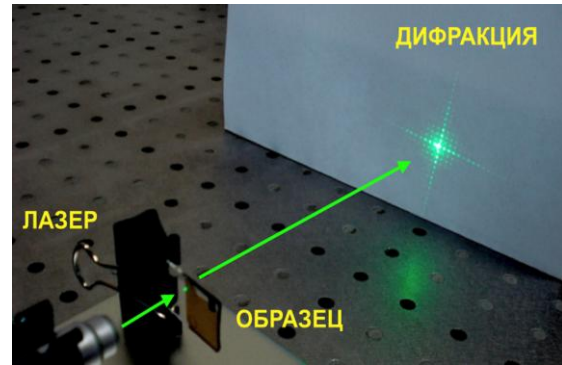


Рис. 5. Изображение картины дифракционного рассеяния, полученное на экране при пропускании света через микроструктурированный ПММА с ионно-синтезированными наночастицами серебра, зондируемое лазером на длине волны 527 нм.

стенками. Поэтому синтезированная микроструктура может быть использована на практике в качестве двумерного фотонного кристалла [1] или эффективного оптического дифракционного элемента с металлическими наночастицами [2].

Сформированная имплантацией при заданных режимах микроструктура с периодически изменяемым показателем преломления (диэлектрической проницаемостью) представляет собой ДР. На рис. 5 приведено дифракционное изображение, регистрируемое при зондировании сформированной ДР полупроводниковым лазером на длине волны 527 нм. Отметим, что дифракционное изображение получено в видимом диапазоне на длинах волн ППП поглощения Ag-наночастиц. Поэтому очевидно, что, меняя режимы ионной имплантации и синтезируя наночастицы различного размера, меняя тем самым эффективный показатель преломления отдельных элементов в ДФ, можно управлять ее оптическими и дифракционными характеристиками в достаточно широком диапазоне.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована методика создания двумерного оптического дифракционного элемента при низкоэнергетической ионной имплантации полимера

через металлическую маску. В результате получены периодические микроструктуры, показатель преломления в которых обеспечивается имплантированными областями, содержащими металлические наночастицы, характеризующиеся плазмонным поглощением. Кроме того, впервые на практике экспериментально показано эффективное распыление поверхности полимера при его имплантации ионами металла.

Работа выполнена при финансировании РФФИ проектами № 13-02-12012 и 15-48-02525.

Список литературы

1. Дифракционная нанофотоника. (ред. Соifer В.А.). М.: Физматлит, 2011. 680 с.
2. Fleming L.A.H., Wackerow S., Houd A.C. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 22579-22584.
3. Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. 353 с.
4. Stepanov A.L., Abdullin S.N., Petukhov V.Y. et al. // Phil. Mag. B. 2000. V. 80. P. 23-38.
5. Popok V.N., Hanif M. et al. // J. Pol. Sci. 2015. in press.
6. Степанов А.Л., Нухдин В.И., Валеев В.Ф., Галяутдинов М.Ф., Осин Ю.Н. Патент РФ № 148395, 2015.
7. Stepanov A.L. in. Metal-polymer nanocomposites. Hoboken: J. Wiley and Sons, 2005. P. 241-263.

STRUCTURE AND PLASMONIC PROPERTIES OF PMMA LAYERS WITH ION-SYNTHESISED SILVER NANOPARTICLES FOR DIFFRACTION GRATINGS

Valery Valeev¹, Vladimir Nuzhdin¹, Masur Galyautdinov¹, Evgeny Nuzhdin², Ilvina Safina², Andrey Stepanov¹
¹Kazan Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia
²Kazan National Research Technical University, K. Marksa 31/7, 420111 Kazan, Russia
 valkazanilu@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, evgenyboom@gmail.com, aanstep@gmail.com

The paper proposed a formation method of the optical diffractive elements on the surface of the PMMA by mask low-energy ion implantation with Ag-ions. Ion implantation carried with an energy of 30 keV and doses from 5.0×10^{14} to 1.5×10^{17} ion/cm² through the surface metal wire mask with square mesh of 20 μm . As evident from the plasmon absorption and AFM observations, in unprotected areas of the PMMA Ag-nanoparticles were synthesized. Formation of periodic surface microstructures observed in optical microscope and by registration of diffraction imaging.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Zn-Ni/SiO₂ В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.Г. Валько, В.В. Война, Д.В. Лавыш

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Беларусь, N.Valko@grsu.by

В работе представлены результаты исследования кинетики электрокристаллизации композиционных покрытий Zn-Ni/SiO₂ при облучении электрохимической системы рентгеновским излучением в процессе фазового перехода из слабых кислотных электролитов с содержанием наночастиц SiO₂ (7-15 нм), равным 1 г/л. Исследовано влияние рентгеновского излучения на скорость электроосаждения вещества на катоде, на рассеивающую способность электролитов, содержащих наночастицы SiO₂, а также на электродные процессы катодного восстановления металлов в поле рентгеновского излучения методом полярографии.

Введение

Исследования в области модификации структуры и свойств гальванических покрытий рентгеновским излучением, которое действует в процессе электролиза, предполагает решение задачи изучения кинетических закономерностей и электродных процессов, протекающих в электролитах при облучении их ионизирующим излучением. В данной работе представлены результаты исследования кинетики электрокристаллизации композиционных покрытий (КЭП) Zn-Ni/SiO₂ в поле рентгеновского излучения из слабых кислотных, сульфатных электролитов с содержанием наночастиц SiO₂, равным 1 г/л. Исследовалось влияние рентгеновского излучения на скорость электроосаждения вещества на катоде, на рассеивающую способность электролитов, содержащих наночастицы SiO₂, а также были изучены электродные процессы катодного восстановления металлов в поле рентгеновского излучения методом полярографии.

Материалы и методы

Кинетика катодного осаждения композиционных покрытий исследовалась с помощью полярографа ПУ-1, блока сопряжения ГРАФИТ-2 при скорости развертки 10 мВ/с. Зависимость скорости процессов от потенциала на рабочем электроде (РЭ) исследовалась с помощью трехэлектродной электрохимической ячейки. Электрод из низкоуглеродистой стали 08кп служил РЭ. В качестве электрода сравнения (ЭС) использовали хлорсеребряный электрод (Х.С.Э.) ЭВЛ-4. Х.С.Э. был помещен в электролитический ключ 1Е5.184.412, заполненный насыщенным раствором хлористого калия, который подводился к обратной стороне катода.

Электроосаждение осуществлялось из электролита без ПАВ с соотношением $C(\text{Zn}^{2+})/C(\text{Ni}^{2+})=1/1$.

Изучение рассеивающей способности электролитов по металлу (PC_m) проводилось в щелевой ячейке Молера согласно ГОСТ 9.309 [1]. В качестве электродов в катодном блоке были использованы пластины из алюминия. Относительная погрешность метода не превышала 5%.

Основная часть

На рис. 1 представлены результаты исследования рассеивающей способности электролитов для электроосаждения композиционных покрытий Zn-Ni/SiO₂ и покрытий сплавом Zn-Ni как в поле рентгеновского излучения, так и вне его.

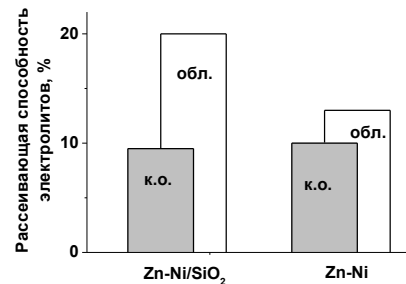


Рис. 1. Рассеивающая способность электролитов для осаждения покрытий сплавом Zn-Ni и КЭП Zn-Ni/SiO₂ без облучения (к.о.) и под облучением (обл.).

Видно, что величина PC_m электролитов с наночастицами очень мала (9.5%) и, практически, равна PC_m электролитов, для осаждения сплавов Zn-Ni (несущественная разница в пределах погрешности).

Низкая рассеивающая способность данных электролитов связана с тем, что в сульфатных слабых кислотных электролитах разряд ионов металла происходит при малой поляризации катода и только из простых гидратированных ионов, в результате чего покрытия формируются с развитой, крупнозернистой поверхностью [2, 3].

В ходе исследования было обнаружено, что воздействие рентгеновского излучения на электролит в процессе осаждения покрытий Zn-Ni приводит к увеличению их PC_m на 30%, при осаждении КЭП Zn-Ni/SiO₂- PC_m увеличивается более чем в два раза. Увеличение PC_m данных электролитов обусловлено, в первую очередь, повышением электропроводности вследствие радиолиза водного электролита под действием рентгеновского излучения. Рост PC_m электролитов при их облучении рентгеновским излучением, возможно, также связан с изменением газонаполнения электролита, обусловленное снижением скорости и интенсивности восстановления водорода на катоде, и увеличением вероятности его восстано-

ления непосредственно в объеме электролита вследствие радиационно-химических реакций [4].

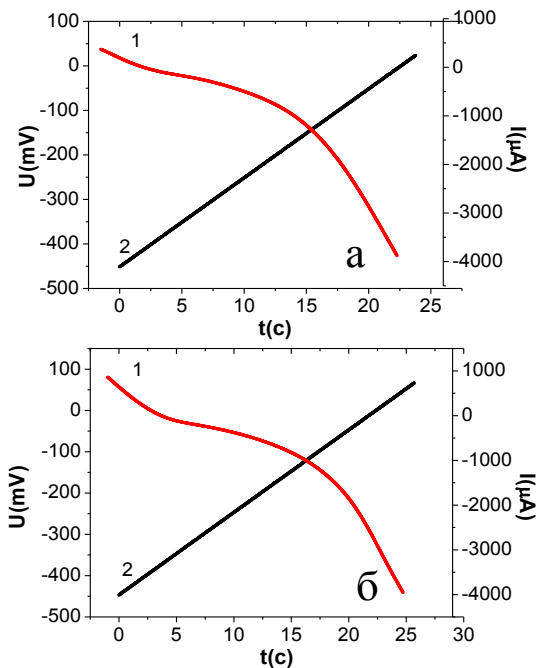


Рис. 2 Кривые зависимости силы тока (I) и напряжения (U) от времени, полученные через 20 мин осаждения Zn-Ni/SiO₂ контрольных. (а) и в поле излучения (б): 1 - зависимость I от t ; 2 - зависимость U от t .

На рис. 2 приведены результаты исследования кинетики электродных процессов методом полярографии. Видно, поляризационные кривые в основной своей части лежат в области отрицательных потенциалов. Обнаружено, что с увеличением времени электроосаждения потенциалы восстановления смещаются в электроотрицательную область, что свидетельствует об увеличении концентрации гидроксидов и окислов восстанавливаемых металлов в прикатодном слое [5]. Действие рентгеновского излучения, напротив, приводит к смещению потенциалов восста-

новления в электроположительную область, что указывает на уменьшение гидроксидной пленки на катоде и улучшению качества покрытия: увеличению адгезии, сплошности и плотности покрытий [6].

Следует обратить внимание, что с увеличением времени осаждения уменьшается сила тока в ячейке. Снижение тока обусловлено уменьшением скорости подачи электрохимически активного вещества к поверхности электрода по мере расширения диффузионного слоя.

Заключение

Таким образом, анализ кинетических характеристик позволяет сделать следующий вывод, что действие рентгеновского излучения на электролит в процессе осаждения композиционных покрытий Zn-Ni/SiO₂ ускоряет электрохимические и диффузионные процессы: увеличиваются такие показатели как рассеивающая способность электролитов и скорость осаждения вещества на катоде. Полученные данные указывает также на то, действие рентгеновского излучения влияет на качество получаемого покрытия вследствие изменения степени поляризации электродов.

Список литературы

1. Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий: ГОСТ 9.309-86. Введ. 21.01.86. Минск: Госстандарт, 1986. 9 с.
2. Valko N.G. // 5th International conference «Radiation Interaction with materials: fundamentals and applications 2014», 12-15 May. P. 108-109.
3. Valko N. // Известия Вузов. Физика. Т. 57. № 12. С. 87.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкости. М.: Наука, 1986. 439 с.
5. Пулин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Витиня И.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике. Рига: Лиесма, 1978. 265 с.
6. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М: Янус-К, 1997. 384 с.

KINETICS OF THE ELECTROCRYSTALLISATION OF COMPOSITE COATINGS Zn-Ni/SiO₂ IN THE X-RAY FIELD

N. Valko, V. Vojna, D. Lavysh
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Ozheshko str., Grodno, 230023, Belarus, N.Valko@grsu.by

The paper presents results of the study of the kinetics of an electrocrystallisation composite coatings Zn-Ni/SiO₂ in the X-rays irradiation field. The deposition was from an aqueous solutions with nanopowder SiO₂ (7-15 nm). The effect of the X-ray irradiation on the rate of electrodeposition, on the throwing power of electrolytes with nanopowder SiO₂ was investigated. The materials are polarographic curves deposition coatings Zn-Ni/SiO₂ in the electrochemical cell. Comparative analysis of the kinetics of electrochemical deposition in the X-rays irradiation and without are presented.

ОСАЖДЕНИЕ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ КАТОДОВ Ti-Si, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В.В. Васильев¹⁾, А.А. Лучанинов¹⁾, Е.Н. Решетняк¹⁾, В.Е. Стрельницкий¹⁾, Г.Н. Толмачева¹⁾,
Г.А. Прибытков²⁾, А.В. Гурских²⁾, М.Г. Криницын²⁾

¹⁾Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

²⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

Методом порошковой металлургии получены катоды системы Ti-Si для вакуумно-дугового осаждения упрочняющих нитридных покрытий. Установлено, что спекание порошковых смесей Ti+Ti₅Si₃ обеспечивает синтез качественных катодных материалов с высоким содержанием кремния до 20 ат. %. Использован способ подачи реакционного газа в вакуумную камеру через источник фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы, который позволил добиться стабильной работы порошковых катодов при осаждении покрытий нитридов. Исследовано влияние параметров осаждения на состав, структуру и свойства покрытий Ti-Si-N. Определены условия, позволяющие синтезировать наноструктурные покрытия с высокой твердостью.

Введение

Одной из наиболее перспективных систем упрочняющих многокомпонентных нитридных покрытий, которые традиционно получают вакуумно-дуговым способом, остается Ti-Si-N. Известно, что высокие характеристики имеют наноконпозицы TiN/a-Si₃N₄ при оптимальном содержании кремния около (7–9) ат% [1]. Из-за высокой твердости и хрупкости крайне сложно изготовить катоды для вакуумно-дугового синтеза таких покрытий методами традиционной металлургии, альтернативой которой являются порошковые технологии. При изготовлении катодов методом порошковой металлургии важен правильный выбор исходных компонентов, позволяющий получить материалы с высокой плотностью и исключить объемный рост при спекании порошковых смесей. Кроме того, использование порошковых катодов может иметь ряд особенностей связанных с горением разряда и переносом вещества к подложке [2].

Остаются неизученными вопросы, связанные с использованием порошковых катодов в условиях фильтрации вакуумно-дуговой плазмы от макрочастиц, которая позволяет повысить твердость покрытий, снизить шероховатость, и достичь равномерности химического состава. Еще одним приемом, который обеспечивает улучшение качества покрытий, является осаждение в условиях подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения, который улучшает адгезию покрытий и позволяет при низкой температуре подложки формировать высокотемпературные наноструктурные состояния в покрытиях [3].

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение процессов получения нитридных покрытий из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы порошковых катодов Ti-Si при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку.

Методика эксперимента

Для отработки методики изготовления плотных катодных материалов системы Ti-Si были проведены сравнительные исследования процессов, происходящих при спекании порошковых смесей Ti+Si и Ti+Ti₅Si₃ с общим содержанием

кремния до 25 ат.%. Структурные исследования спеченных материалов проводились методами металлографии (МИМ-9), рентгеноструктурного анализа (ДРОН-7) и микроанализа рентгеноструктурного анализа (Camebax MICROBEAM).

По результатам исследований были изготовлены порошковые катоды Ti-Si, содержащие 10, 15 и 20 ат.% кремния, которые были использованы для осаждения покрытий Ti-Si-N на вакуумно-дуговой установке с прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром [4]. Покрытия осаждались при токе дуги 100 А в условиях подачи импульсного потенциала смещения на подложку с параметрами: амплитуда в пределах - (0-2,5) кВ, длительность импульсов 6 мкс, частота повторения 1.3 или 12 кГц. Давление азота в камере менялось в интервале (0.02-0.12) Па. В некоторых экспериментах для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда дополнительно в камеру подавался аргон, парциальное давление которого не превышало 0.03 Па.

Элементный и фазовый состав покрытий контролировались методами рентгенофлуоресцентного (СПРУТ) и рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3). Твердость (H) и модуль Юнга (E) покрытий измерялись наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение H брали на глубине индентации, равной 10 % от толщины пленки.

Результаты и их обсуждение

Анализ объемных изменений, происходящих при спекании порошковых смесей Ti+Si показал, что заметная усадка наблюдается только при содержании кремния до 10 ат.%. При большем содержании порошка кремния (15-25) % происходит объемный рост, величина которого тем выше, чем больше содержание кремния. Согласно данным рентгеноструктурного анализа уже при 30 минутах спекания в порошковых композициях Ti+Si происходят фазовые превращения с образованием силицидов Ti₅Si₃ и Ti₅Si₄. На микрофотографиях спеченных композитов выявлено, что силицид образуется в виде прослоек на границах титановых частиц благодаря реакционной диф-

фузии кремния в титан. Объемный рост при высокой концентрации кремния происходит за счет раздвигания смежных частиц титана при образовании между ними прослойки силицида. В противоположность смеси Ti+Si, спекание порошковых композиций Ti+Ti₅Si₃ сопровождается интенсивной усадкой во всем исследованном концентрационном интервале кремния до 25 ат.% (рис. 1).

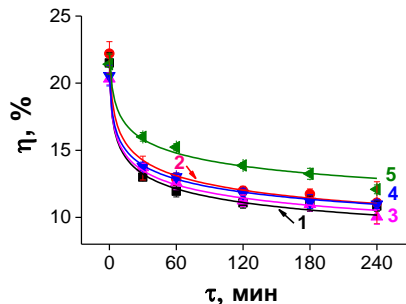


Рис. 1. Зависимость пористости от длительности изотермической выдержки при спекании порошковых композиций Ti+Ti₅Si₃ с различным содержанием кремния: 1 - 6ат.%; 2 - 10ат.%; 3 - 15ат.%; 4 - 20ат.%; 5 - 25ат.%.

Рентгеноструктурный анализ спеченных композиций Ti+Ti₅Si₃ не показывает каких-либо изменений фазового состава при спекании длительно до 240 минут. Микроструктура спеченных композитов представляет собой титановую матрицу с включениями силицидных зерен округлой формы, которые не препятствуют снижению пористости при спекании. Даже при максимальном (66 об%) содержании силицида в порошковой смеси (соответствует элементному составу Ti+25 ат.%Si) мелкие поры равномерно распределены по объему (рис. 2), что обеспечивает необходимую механическую прочность катодного материала.

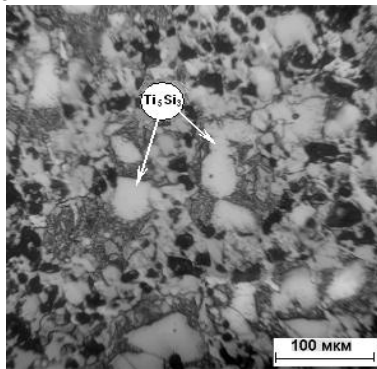


Рис. 2. Микроструктура композита Ti+Ti₅Si₃ с 25 ат.%Si, спеченного 240 минут при 1250°С.

По результатам исследований путем спекания порошковых смесей Ti+Ti₅Si₃ были изготовлены плотные катодные материалы с содержанием кремния до 20 ат%, которые были использованы для осаждения нитридных покрытий.

В штатном режиме работы источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы в камеру подаются рабочие газы: азот - непосредственно в область подложки, и аргон - через кольцевой зазор между боковой поверхностью катода и внутренней поверхностью дополнительного анода

источника плазмы (для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда). В случае применения порошковых катодов системы Ti-Si оказалось, что горение разряда в штатном режиме нестабильно: начиная с частых погасаний до невозможности поджига и непрерывного функционирования разряда. Наиболее вероятной причиной нестабильности является низкая скорость перемещения катодного пятна (КП) по поверхности порошкового катода и возможность горения разряда на боковой поверхности катода вблизи края рабочего торца. При этом поверхность катода приобретает специфическую форму (рис. 3а).

Установлено, что описанные негативные явления на катоде существенно ослабляются при ограничении величины тока, протекающего через дополнительный анод, и подаче азота через источник плазмы (рис. 3б). Такой способ подачи газа позволил добиться стабильной работы катодов Ti-Si, содержащих 10, 15 и 20 ат.% кремния.

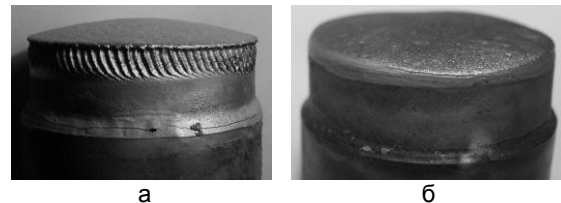


Рис. 3. Фото порошковых катодов системы Ti-Si, содержащих 15 ат.% кремния после испытаний: а) - штатный режим с подачей азота в область подложки; б) - режим с подачей азота через источник плазмы.

Анализ состава полученных нитридных покрытий свидетельствует, что содержание кремния в них очень чувствительно к параметрам осаждения: давлению газов и параметрам потенциала смещения на подложке. Для покрытий, осажденных из катода с 15 ат.% кремния при амплитуде потенциала 1 кВ и парциальном давлении аргона $3 \cdot 10^{-2}$ Па, содержание кремния в 5-7 раз меньше, чем в катоде (рис. 4). В первую очередь это обусловлено селективным распылением легких элементов в результате бомбардировки поверхности растущей пленки энергетичными ионами, которое неоднократно наблюдалось ранее при постоянном потенциале смещения [2, 5, 6]. Присутствие аргона в газовой смеси усиливает этот эффект. Таким образом, положительное влияние аргона на стабильность горения разряда нивелируется малым содержанием кремния в покрытиях, поэтому дальнейшие эксперименты проводились без добавления аргона в состав газовой смеси.

Влияние амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке иллюстрирует рис. 4. В образце, который был получен в отсутствии импульсов, наблюдается максимальное содержание кремния - 8,3 ат.%, что всего в 1,8 раза ниже, чем в катоде. Подача импульсного потенциала частотой 12 кГц приводит к уменьшению содержания кремния до (3-5) ат.%. При уменьшении частоты действия импульсного потенциала до 1,3 кГц, содержание кремния вновь возрастает до уровня 8 ат.%. Увеличение содержания кремния в катоде до 20 ат.% также позволяет повысить количество кремния в покрытиях.

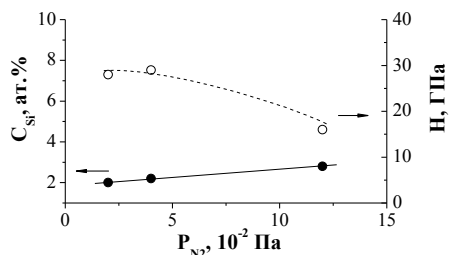


Рис. 4. Влияние давления азота на содержание кремния и твердость Ti-Si-N покрытий, осажденных из катода с 15 ат.% кремния при амплитуде потенциала 1 кВ и парциальном давлении аргона $3 \cdot 10^{-2}$ Па.

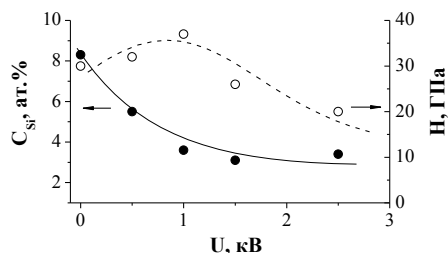


Рис. 5. Влияние амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке частотой 12 кГц на содержание кремния и твердость Ti-Si-N покрытий, осажденных из катода с 15 ат.% кремния при давлении азота $5 \cdot 10^{-2}$ Па без добавки Ar.

Исследования фазового состава показали, что во всех покрытиях формируется нитрид с кубической структурой типа NaCl, характерной для TiN. В покрытиях обнаружена сильная текстура аксиального типа. При амплитуде в интервале (0,5-2,5) кВ и частоте подачи импульсов 12 кГц в покрытиях формируется текстура с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия. При уменьшении частоты до 1,3 кГц ось текстуры изменяется на [100]. Зерна нитрида (области когерентного рассеяния) в покрытиях имеют размер около 7 нм.

Почти все полученные покрытия характеризуются относительно высокой твердостью в пределах 26-37 ГПа. Следует отметить имеющуюся тенденцию к увеличению твердости, которая наблюдается при уменьшении давления азота при осаждении (рис. 4) и немонотонную зависимость твердости от амплитуды импульсов (рис. 5). Влияние содержания кремния на твердость покрытий не является однозначным. Известно, что твердость покрытий системы Ti-Si-N зависит от многих факторов, среди которых определяющими

являются не только содержание кремния, но и содержание азота, субструктура, плотность дефектов кристаллической структуры, уровень остаточных напряжений [1]. При изменении давления и параметров потенциала смещения меняется весь комплекс характеристик покрытий, к которым чувствительна твердость. Однако следует отметить, что в наших экспериментах более высокую твердость имеют покрытия с содержанием кремния более 4 ат.%, полученные при низком давлении азота $(3-5) \cdot 10^{-2}$ Па и потенциале смещения до 1 кВ.

Закключение

Методом порошковой металлургии путем спекания смесей Ti+Ti₅Si₃ получены плотные катодные материалы системы Ti-Si с высоким содержанием кремния до 20 ат%. Проведено исследование работы вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с полученными порошковыми катодами. Использован способ подачи газа в вакуумную камеру через источник плазмы, который позволил добиться стабильной работы порошковых катодов при осаждении покрытий нитридов.

В условиях подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку получены покрытия системы Ti-Si-N. Установлено, что содержание кремния в покрытиях в 2-7 раз ниже, чем в катоде. Получению покрытий с достаточным для обеспечения высокой твердости содержанием кремния способствуют: исключение добавок аргона из состава рабочего газа, уменьшение амплитуды потенциала смещения до 1 кВ и его частоты до (1-2) кГц.

Список литературы

1. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. // *Thin Solid Films*. 2005. V. 476. P. 1-29.
2. Прибытков Г.А., Гурских А.В., Шулаев В.М., Андреев А.А., Коржова В.В. // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 6. С. 34-40.
3. Pelletier J., Anders A. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005. № 33. LBNL-57610.
4. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Стрельницкий В.Е. // *ВАНТ*. 2014. № 1. С. 97-100.
5. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. и др. // *ВАНТ*. 2009. № 2. С. 173-180.
6. Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Ломино Н.С., Соболев О.В. // *ЖТФ*. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 69-76.

DEPOSITION OF NITRIDE COATING FROM THE FILTERED VACUUM-ARC PLASMA OF Ti-Si CATHODES, OBTAINED BY POWDER METALLURGY

V.V. Vasylyev¹, A.A. Luchaninov¹, E.N. Reshetnyak¹, V.E. Strel'nitskij¹, G.N. Tolmacheva¹, G.A. Pribytkov², A.V. Gurskikh², M.G. Krinitcyn²

¹National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

Academicheskaya str, 1, Kharkov, 61108, Ukraine; e-mail: strel'nitskij@kipt.kharkov.ua

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Academicheskyy Ave., 2/4, Tomsk, 634055, Russia

Ti-Si cathodes for vacuum arc evaporation and deposition nitride coatings have been fabricated by powder metallurgy technology. High quality low-porosity cathode materials which contain up to 20 at.%Si can be produced by sintering of Ti+Ti₅Si₃ powder mixtures. Method for feeding the reaction gas into the vacuum chamber through the source of filtered vacuum-arc plasma was used, which allowed stable operation of the source with the powder cathodes during the deposition of nitride coatings. Influence of depositions parameters on the composition, structure and properties of Ti-Si-N coatings was investigated. Conditions that allow synthesizing nanostructure coatings with high hardness were determined.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

Г.Ф. Громыко¹⁾, А.Ф. Ильющенко²⁾, Н.П. Мацука¹⁾, А.И. Шевцов²⁾

¹⁾Институт математики НАН Беларуси,

ул. Сурганова, 11, Минск, 220072, Беларусь, grom@im.bas-net.by, matsuka@im.bas-net.by

²⁾Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

ул. Платонова, 41, Минск, 220005, Беларусь, alexil@mail.belpak.by

Разработана математическая модель тепловых процессов в обмозке, содержащей СВС-реагенты, с инициированием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) под воздействием импульсов плазмы. Исследованы режимы обработки, позволяющие сформировать композиционное износостойкое покрытие на основе карбида титана. В частности, показано, что характер СВС существенно зависит от предварительного подогрева подложки.

Введение

Использование защитных покрытий, увеличивающих эксплуатационный срок службы деталей, имеет широкое применение.

Разработке и исследованию технологий нанесения упрочняющих покрытий посвящено большое количество работ, например [1-3]. Одним из эффективных способов получения износостойких покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4].

СВС относится к разновидностям процессов горения, имеет тепловую природу, в основу которой положена направленная реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов (СВС - реагентов). В результате реакции из смеси СВС - реагентов, равномерно распределенных в матрице из инертного связующего металла, в покрытии образуются твердые включения, например карбида титана.

В моделях микрогетерогенного горения выделены две стадии [5]: быстрое горение локального объема (элементарной реакционной ячейки) и предварительного прогрева следующей ячейки – стадия задержки зажигания. Таким образом, горение одной области инициирует другую, т.е. механизм горения является эстафетным.

Целью работы является построение и исследование математической модели тепловых процессов с СВС при формировании композиционного покрытия из обмозки, содержащей порошковую смесь СВС – реагентов (титан и углерод в стехиометрическом соотношении) и инертный наполнитель в виде порошка нихрома, с учетом возможного плавления компонентов. В частности, на основе модели проведен анализ влияния входных параметров на качество формируемого покрытия и определен диапазон температур предварительного подогрева.

Представленные результаты проведены для композиционного покрытия из карбида титана и нихрома (TiC + Ni80Cr20).

Модель тепловых процессов

В соответствии с технологическим процессом, исследуемую модельную область детали с покрытием D описываем прямоугольником с размерами 10мм x 10мм (деталь), на верхнюю часть

которого равномерно нанесена и предварительно обработана обмозка толщиной 0,6 мм (покрытие). Со стороны обмозки образец обрабатывается в импульсном режиме высококонцентрированным тепловым потоком плазменной струи, на остальных границах области происходит теплообмен с окружающей средой.

Композиционный состав обмозки опишем сплошной средой, состоящей из нихрома, в которой равномерно распределены частицы - «микрокомпозииты» состава титан и углерод. Выбранная модель укладки «микрокомпозиитов» представлена на рисунке 1.

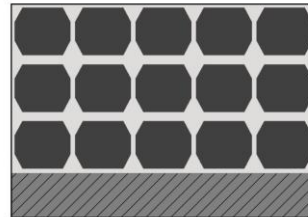


Рис. 1. Геометрическая модель фрагмента обмозки покрытия, содержащего 15 частиц - «микрокомпозиитов», в области границы с подложкой.

Распространение тепла в образце опишем уравнением баланса энергии в декартовой системе координат при предположении изотропности среды:

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q, \quad t > 0, \quad (1)$$

где H – удельная энтальпия, $\rho = \rho(T)$ – плотность, $T = T(x, z, t)$ – температура в точке (x, z) в момент времени t , $\lambda = \lambda(T)$ – теплопроводность материала в точке (x, z) , Q – тепловой эффект от реакции для реакционных ячеек $Q = \tilde{Q} \rho \cdot \partial \eta / \partial t$ [6], для других ячеек $Q = 0$.

С учетом плавления компонентов удельная энтальпия имеет вид:

$$H = H(T) = \begin{cases} H(T_0) + cT, & T < T_m, \\ H(T_m - 0) + L_m + c(T - T_m), & T > T_m, \end{cases}$$

где $H(T_0)$ – начальная энтальпия, c – теплоемкость единицы объема, T_m – температура плавления материала, L_m – скрытая удельная теплота плавления материала.

В качестве начального условия при $t=0$ рассмотрим температуру T_0 или энергию H_0 :

$$T(x, z, 0) = T_0 \text{ или } H(x, z, 0) = H_0. \quad (2)$$

На боковых (Γ_1 и Γ_2) и нижней (Γ_3) границах области рассмотрим граничные условия теплообмена с окружающей средой:

$$\pm \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{\Gamma_i} = \alpha_{T,i} (T - T_{i,out}), \quad i = \overline{1, 3}, \quad (3)$$

где $T_{i,out}$ – температура окружающей среды на соответствующей границе области, $\alpha_{T,i}$ – коэффициенты теплообмена на границах.

На верхней границе образца (Γ_4) в течение обработки плазменной струей рассмотрим закон теплообмена в виде граничного условия теплообмена с излучением:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L_z} = \alpha_{T,4} (T - T_{str}) + \beta \varepsilon (T^4 - T_{str}^4), \quad (4)$$

где β – постоянная Стефана-Больцмана, ε – степень черноты поверхности, $T_{str} = T_{str}(x)$ – распределение температура плазменной струи в области границы образца. Отметим, что тепловой поток от плазменной струи имеет осесимметричную форму и гауссово распределение температуры от оси плазменной струи [7].

После отключения импульса рассматривали граничное условие:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L_z} = \alpha_{T,4} (T - T_{4,out}), \quad (4a)$$

где $T_{4,out}$ – температура окружающей среды после отключения импульса, $\alpha_{T,4}$ – коэффициент теплообмена с окружающей средой.

Система уравнений (1) с граничными (3) - (4) и начальными (2) условиями представляет математическую модель, описывающую нагрев и горение гетерогенной системы с СВС - реагентами в виде «микрокомпозитов» под воздействием импульса плазменной струи.

Приведенная система уравнений решается относительно температуры и глубины превращения реагента в ячейках с «микрокомпозитом».

Численное решение

На сеточной области дифференциальную задачу (1) - (4) аппроксимируем с помощью метода конечного объема.

Построим неявную разностную схему вида

$$c_{i,k} \rho_{i,k} \frac{T_{i,k} - \bar{T}_{i,k}}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x_j} \lambda_{(i+1,k+1/2)} \frac{T_{i+1,k} - T_{i,k}}{0.5(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} - \frac{1}{\Delta x_j} \lambda_{(i,k+1/2)} \frac{T_{i,k} - T_{i-1,k}}{0.5(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} +$$

$$+ \frac{1}{\Delta z_k} \lambda_{(i+1/2,k+1)} \frac{T_{i,k+1} - T_{i,k}}{0.5(\Delta z_k + \Delta z_{k+1})} - \frac{1}{\Delta z_k} \lambda_{(i+1/2,k)} \frac{T_{i,k} - T_{i,k-1}}{0.5(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} + Q_{i,k} \omega_{i,k} \in D, \quad (5)$$

где $T_{i,k}$ – усредненная по объему ячейки температура; $\bar{T}_{i,k}$ и $\bar{\eta}_{i,k}$ – соответственно температура и глубина превращения в реакционной ячейке на предыдущем временном слое; величины $\lambda_{(i,k+1/2)}$ и т.д. – приближенные значения коэффициента теплопроводности на соответствующей грани ячейки; $c_{i,k}$, $\rho_{i,k}$ – приближенные значения коэффициента удельной теплоемкости и плотности в ячейке; $Q_{i,k}$ – тепловой эффект реакции для ячеек с СВС - реагентами; Δx_i , Δz_k – размер ячейки по координатным направлениям, Δt – шаг по времени.

Тепловой эффект $Q_{i,k}$ определяется для реакционных ячеек как

$$Q_{i,k} = \begin{cases} \rho_{i,k} \bar{Q} \frac{\eta_{i,k} - \bar{\eta}_{i,k}}{\Delta t}, & \text{для } \eta_{i,k} < 1, \\ 0, & \text{для } \eta_{i,k} = 1, \end{cases} \quad (6)$$

где η – глубина превращения реагента в реакционной ячейке, которая определяет скорость химического превращения $W = d\eta/dt$. Очевидно, что $0 \leq \eta \leq 1$. Начальное условие для $\eta(x, z, 0) = 0$.

Для граничных ячеек и сеточных узлов на границе области аппроксимационные неявные схемы строили с учетом основного уравнения на границе области и граничных условий, что обеспечивало второй порядок точности по пространству. Для граничных угловых ячеек, аппроксимация проводилась с учетом соответствующих смежных граничных условий.

Нелинейная система решалась экономичным итерационным методом с использованием смены направлений и алгоритмом прогонки по текущему направлению. В качестве нулевого приближения брали значения с предыдущего временного слоя.

Результаты

Результаты моделирования продемонстрируем на примере двух тепловых режимов: предварительный подогрев образца до 500 К (первый) и до 800 К (второй).

Термические константы веществ для вычислений взяты из справочника [8].

Поскольку размеры «микрокомпозитов» значительно меньше размеров расчетной области, результаты моделирования продемонстрируем на фрагменте области.

Термофизические свойства используемого в качестве инертного связующего материала никрома приводят к большему аккумулярованию тепла в «микрокомпозитах» и более быстрому СВС, что хорошо видно в «зернистом» характере

фронта реагирования и последующем выравнивании температуры (рис. 2).

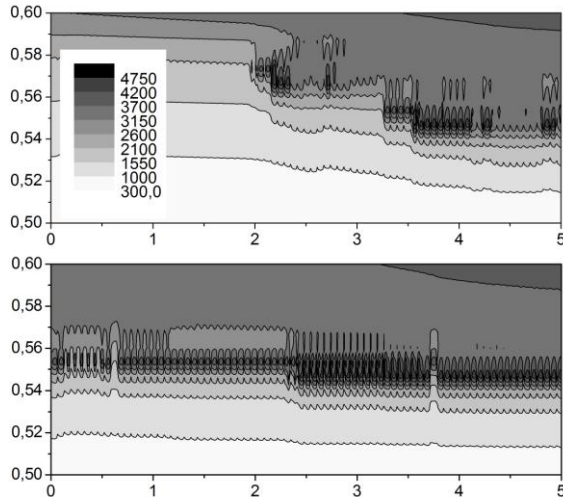


Рис. 2. Температурное поле в половине верхней части покрытия через 13 мкс после начала обработки для первого (верхний график) и второго (нижний) режимов.

Верхний график на рисунке 2 (первый режим обработки) отражает процесс СВС преимущественно в центральной части покрытия, тогда как второй режим демонстрирует СВС по всей ширине покрытия. На этом этапе (во время действия импульса) уже видно качественное отличие протекания СВС.

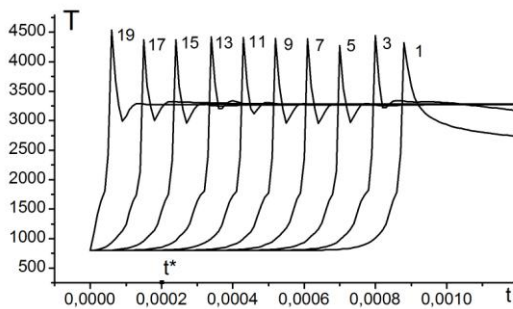


Рис. 3. Динамика температуры в столбце центральных зерен покрытия ($x=5$ мм).

Дальнейшие расчеты подтвердили, что при первом режиме обработки СВС протекает лишь в части области и затухает после выключения импульса. Тогда как при втором наблюдается эстафетный характер СВС по всему покрытию. На рисунке 3 показана температура зерен централь-

ного столбца «микрокомпозитов», пик температуры соответствует протеканию СВС, номер – ряду укладки покрытия, начиная от подложки, t^* – время выключения импульса.

Численный анализ результатов показал, что оптимальным подогревом подложки является диапазон температур, близких ко второму режиму.

Заключение

Одной из сложностей технологических процессов при высокотемпературной плазменной обработке материалов является многообразие входных параметров: предварительный подогрев образца, мощность источника, расстояние до образца, время импульсной обработки и др. Грамотный выбор параметров позволяет получить покрытие высокого качества. Математическое моделирование тепловых процессов с СВС, позволяет получить прогнозный диапазон подходящих входных параметров. В работе показано существенное влияние предварительного нагрева образца на эстафетный характер протекания СВС во всем покрытии, что приводит к формированию упрочняющего покрытия с равномерным распределением зерен карбида титана.

Список литературы

1. Кудинов В.В., Пекшеев П.Ю., Белащенко В.Е. Нанесение покрытий плазмой. М.: Наука, 1990. 406 с.
2. Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий. Минск: Бел. Наука, 2006. 363 с.
3. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Шевцов А.И. Высокоэнергетическая обработка плазменных покрытий. Минск: Бестпринт, 2007. 246 с.
4. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка, 2000. 239 с.
5. Гринчук П.С., Рабинович О.С. // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 4, С. 41–53.
6. Талако Т.Л., Рабинович О.С. // Порошковая металлургия. 2013. Т. 36. С. 78–83.
7. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Шевцов А.И., Громыко Г.Ф. Моделирование процессов газотермического напыления покрытий. Минск, Бестпринт. 2008. 264 с.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. IV, М.: Изд-во АН СССР, 1970. Вып. V. 1971. Вып. VII. 1974.

MATHEMATICAL MODELING OF THERMAL PROCESSES FOR PARAMETERS RESEARCHES AT FORMING A COMPOSITE TITANIUM CARBIDE BASIS COATING

Galina Gromyko¹⁾, Alexander Ilyuschenko²⁾, Nadezhda Matsuka¹⁾, Alexander Shevtsov²⁾

¹⁾National Academy of Sciences of Belarus, Institute of Mathematics, Sarganov str., 11, Minsk, 220072, Belarus, grom@im.bas-net.by, matsuka@im.bas-net.by

²⁾National Academy of Sciences of Belarus, Powder Metallurgy Institute, Platonov str., 41, Minsk, 220005, Belarus, alexil@mail.belpak.by

The mathematical model of thermal processes at influence by a plasma impulse on the plaster containing SHS-reagents with initiation of the self-propagating high temperature synthesis is developed. A series of numerical experiments on studying of behavior of initial charge at various processing of a sample is carried out. It is shown that a character of SHS significantly depends on the heating of a substrate.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУР И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ (Ti-Zr-Cr-Nb)N

Д.К. Ескермесов¹⁾, С.В. Плотников¹⁾, А.Д. Погребняк²⁾, Н.К. Ердыбаева¹⁾

¹⁾ВКГГУ им. Д. Серикбаева, 070004, Усть-Каменогорск, Казахстан, didar.eskermesov@mail.ru

²⁾Сумский государственный университет, 40000, Суммы, Украина, alexpr@i.ua

Исследованы структуры и физико-механические свойства многокомпонентных наноструктурных нитридных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Толщина покрытий составляет 6.2 мкм, значения твердости и нагрузки на индентор, обусловливающей напряжения, превышающие когезионную прочность покрытия, – $H = 43.7$ ГПа и $L_c = 62.06$ Н соответственно. В покрытиях идентифицированы структуры, состоящие из трех фаз внедрения с кубической, гексагональной и тетрагональной решетками. Размеры нанокристаллитов составляют от 4 до 7.3 нм. Приведены результаты растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Введение

Увеличение сроков эксплуатации промышленного оборудования, деталей установок, машин, режущего, сверлящего и других обрабатывающих инструментов всегда было актуальной задачей науки и техники. Во время усиленной экономики ресурсов и перехода на энергосберегающие технологии данный вопрос становится еще более острым. В процессе работы вышеупомянутых изделий наиболее сильной нагрузке, физико-механическому, химическому и термическому воздействию подвергается поверхностный слой. Одним из способов защиты и улучшения различных свойств поверхности является ее модификация с помощью формирования покрытий из наноструктурированных материалов. Актуальным является нанесение покрытий при помощи вакуумно-дугового осаждения, так как широкое распространение данного метода в производстве позволяет внедрять результаты исследований в изготовление продукции различного функционального назначения [1, 2].

Одними из наиболее изученных и широко используемых являются покрытия из нитридов, карбидов и карбонитридов титана толщиной 5–10 мкм. Однако возможности повышения твердости и пластичности поверхностного слоя при нанесении простых нитридов практически исчерпаны, поскольку уже при температурах в 400–500°C карбиды и нитриды титана термически нестабильны.

Значительный интерес вызывают в последнее время наноструктурные покрытия сложного элементного и фазового состава, поскольку комбинации различных элементов позволяют использовать лучшие свойства двух или нескольких металлов и их нитридов [3].

Цель исследования заключалась в изучении влияния параметров осаждения многокомпонентных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N на элементный и фазовый состав защитного слоя, а также его механические характеристики.

Материалы и методы исследования

В вакуумно-дуговой установке Булат-6 в среде молекулярного азота на полированную поверхность подложек (материал: сталь 45, кремний) осаждали защитные покрытия толщиной ~ 6,2

мкм. Испаряемый материал представлял собой цельнолитый катод (состав, % (ат.): Cr – 37.39, Zr – 27.99, Nb – 22.30, Ti – 12.32), изготовленный методом электронно-лучевого плавления. В табл. 1 приведены физико-технологические параметры осаждения покрытий.

Таблица 1. Параметры получения покрытий на основе системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N.

| Серия | Испаряемый материал | I_a , А | p , Па | U_{cm} , В |
|-------|---------------------|-----------|----------|--------------|
| 1 | Zr, Ti, Cr, Nb | 110 | 0.3 | -100 |
| 2 | | | 0.7 | -100 |
| 3 | | | 0.3 | -200 |
| 4 | | | 0.7 | -200 |
| 5* | | | 0.7 | -200 |

Применение импульсной стимуляции в процессе формирования покрытий серии 5* позволяет усилить энергию ионно-плазменного потока, что приводит к улучшению адгезии пленки к подложке и дает возможность получить более дисперсную структуру покрытия.

Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6610 LV и FEI Quanta 600 FEG. Элементный анализ поверхности покрытия проводили с помощью энергодисперсионного анализатора X-Max Silicon Drift Detector, встроенного в (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV. Структура и фазовый состав материала покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4) в $CuK\alpha$ -излучении. Прямые исследования структуры полученных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N были проведены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100.

Микротвердость покрытий измеряли автоматизированным твердомером AFFRI DM-8 по методу Виккерса. Отпечатки были сделаны на расстоянии 1,0 мм друг от друга. Для каждого образца было проведено по 10 измерений. Для исключения влияния капельной составляющей и шероховатости поверхности на точность измерений перед проведением исследований покрытия были отполированы.

Для оценки когезионной прочности использовали скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Царапины были сделаны на покрытиях при непрерывном увеличении значений нагрузки

сферического алмазного индентора Rockwell C с радиусом кривизны 200 мкм и регистрацией таких параметров, как акустическая эмиссия, коэффициент трения и глубина проникновения индентора. Фиксировали следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования: L_{c1} – характеризует момент появления первой шевронной трещины; L_{c2} – момент появления шевронных трещин; L_{c3} – разрушение носит когезионно-адгезионный характер; L_{c4} – локальное отслаивание участков покрытия; L_{c5} – пластичное истирание покрытия до подложки.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, вакуумно-дуговая конденсация многокомпонентной системы имеет ряд особенностей в формировании морфологии поверхности. На рис. 1а представлено РЭМ-изображение одного из полученных покрытий (серия 1).

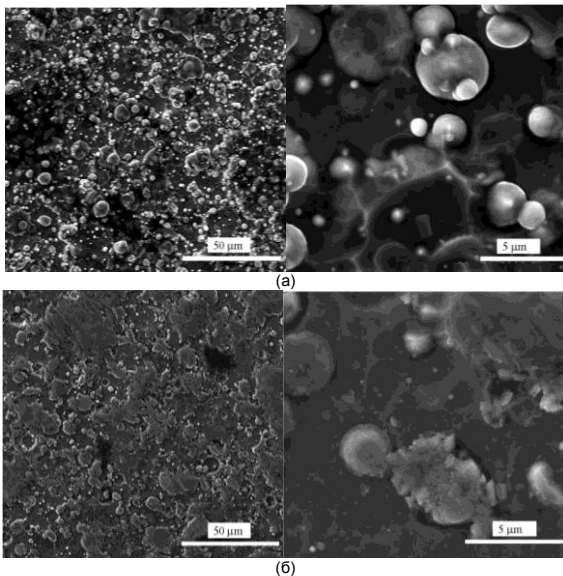


Рис. 1. РЭМ-изображение покрытий (Ti–Zr–Cr–Nb)N: серия 1 (а) и 4 (б).

Основу его матрицы составляют ячейки, подобные ячейкам на поверхности вакуумно-дуговых покрытий. Кроме этого, покрытие состоит также из округлых включений капельной фракции до 6 мкм в диаметре. Повышение давления азота до 0,7 Па в процессе осаждения не вносит особых изменений в морфологию поверхности. А вот повышение температуры осаждаемого потока при помощи потенциала смещения ($U_{см} = -200$ В) значительно снижает концентрацию капельной фракции на поверхности (см. рис. 1б). Вероятно, фокусировка пучка заряженных частиц активирует процесс очистки поверхности от более мелких фракций, а его нагревание позволяет формировать однородный защитный слой.

Интегральный элементный анализ показал, что матрицу приповерхностной области покрытия составляют Zr, Ti, Cr и Nb (рис. 2, табл. 2). Нали-

чие на спектрах пиков азота связано с составом газовой атмосферы вакуумно-дугового источника.

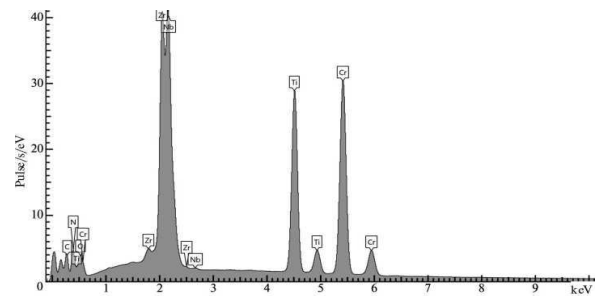


Рис. 2. Интегральный элементный состав покрытий (Ti–Zr–Cr–Nb)N.

Таблица 2. Элементный анализ покрытий.

| Се- ри- я | Концентрация, % (ат.) | | | | | | | При- ме- си |
|-----------------|-----------------------|------|-------|------|-------|-------|------|-------------------|
| | Ti | Zr | Cr | Nb | N | C | O | |
| 1 | 10.21 | 6.63 | 15.22 | 4.96 | 18.70 | 38.29 | 5.42 | 0.57 |
| 2 | 12.30 | 8.48 | 16.92 | 6.17 | 22.32 | 27.35 | 6.46 | - |
| 3 | 11.27 | 8.03 | 18.23 | 7.48 | 23.20 | 31.79 | - | - |
| 4 | 10.40 | 7.81 | 11.00 | 6.73 | 22.66 | 35.63 | 5.37 | 0.39 |

Большое содержание углерода на поверхности образца можно объяснить сложностью в распознавании таких элементов, как C, N, O, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии из-за схожести их электронной структуры. Посчитав энергию E излучения K_{α} для некоторых элементов, определив разницу между ними и сопоставив с разрешающей способностью анализатора, можно сделать выводы относительно верности полученных результатов. Согласно расчетам разница между энергиями излучения ΔE при определении элемента с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составляет 112,2 эВ для C и N, 132,6 эВ для N и O, 805,8 эВ для Zr и Nb. Так как разница между энергиями излучения от элементов C, N и O меньше разрешающей способности анализатора, то точно определить соотношение между этими элементами в покрытии невозможно. Вполне вероятно, что кислород в покрытии практически отсутствует, а считать причиной его появления на спектре можно процессы диффузии атомов кислорода в состав поверхности из воздушной атмосферы. Концентрация азота должна быть несколько выше за счет уменьшения концентрации углерода.

Исходя из неоднородного контраста включений на РЭМ-изображениях (см. рис. 1), капельные фракции имеют разный по стехиометрии элементный состав. Согласно полученным картам распределения элементов (рис. 3), основой этих включений являются цирконий, ниобий и азот. Отметим также, что Nb и Zr практически дублируют свое расположение на карте элементов и, в основном, составляют матрицу включений капельных фракций. Причиной такого распределения является высокая температура плавления обеих элементов и практически одинаковая работа выхода электронов с поверхности металла ($A_{вых}(Nb) = 3.99$ эВ, $A_{вых}(Zr) = 3.96-4.16$ эВ). Со-

гласно расчетам, разница в энергиях излучения циркония и ниобия в несколько раз больше порога разрешающей способности анализатора ЭДС, что позволяет точно распознать упомянутые элементы. Поэтому наличие капельных фракций из Nb и Zr вполне возможно (светлые шарики на рис. 1, а).

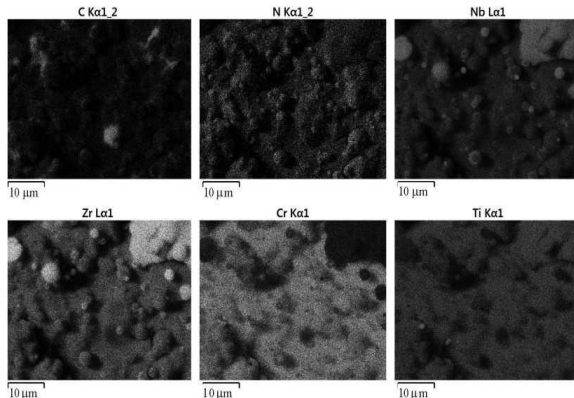


Рис. 3. Карты распределения элементов на поверхности образца серии 1.

Титан и азот имеют одинаково равномерный характер распределения по всей поверхности покрытия (см. рис. 3), а концентрация хрома значительно ниже в областях, где преобладает ниобий. Также видно, что распределение углерода не по всей поверхности повторяет распределение азота, следовательно, это не ошибка измерений.

Результаты электронной микроскопии и дифракционных исследований (рис. 4) указывают на то, что в процессе конденсации системы переходных металлов Ti–Zr–Cr–Nb формируется покрытие на основе мелкодисперсной структуры.

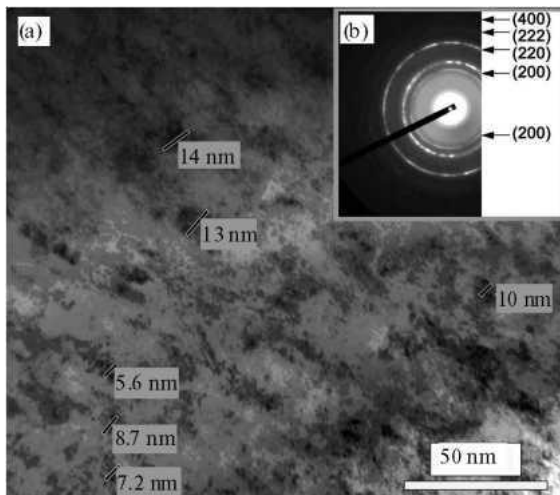


Рис. 4. Изображение покрытия (Zr–Ti–Cr–Nb)N, полученного с помощью ПЭМ: светлопольное изображение (а), микродифракционная картина (б).

На электронограммах наблюдаются кольца, которые принадлежат ГЦК-фазе. В ее узлах располагаются металлические атомы циркония, хрома, титана и ниобия. Такая смесь элементов образует твердый раствор, в октаэдрических меж-

доузлиях решетки которого располагаются элементы внедрения – N, O, C.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 5), к основным фазам в составе покрытия можно отнести интерметаллидное соединение системы Zr–Cr. На рентгенограммах четко проявляются все дифракционные максимумы, соответствующие низкотемпературной фазе β -ZrCr₂(P6₃/mmc) с параметрами решетки $a = 0.506$ нм, $c = 0.828$ нм ($a_{\text{таб}} = 0.5089$ нм, $c_{\text{таб}} = 0.8279$ нм, 06-0613, БД PCDFWIN). Подобно результатам электронной микроскопии, на спектрах рентгеновского излучения также выделяются линии, которые соответствуют кубической гранцентрированной решетке типа NaCl.

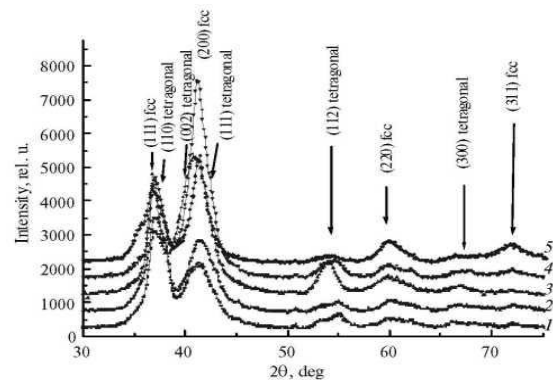


Рис. 5. Спектры рентгеновского излучения на образцах серий 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

Исходя из анализа диаграмм фазовых состояний для системы Ti–Zr–Cr–Nb–N, можно предположить, что в составе покрытия могут присутствовать твердые растворы Ti–Zr, Cr–Ti и Cr–Nb [11]. Осаждение пленок в среде молекулярного азота и элементный анализ поверхности покрытий предполагает образование нитридных соединений (Ti, Zr, Cr, Nb)N.

Фазовый анализ указывает на наличие ГЦК-фазы TiN ($a = 0.243$ нм, $a_{\text{табл}} = 0.244$ нм [4]) и тетрагональной модификации Cr₂N. При увеличении в покрытии содержания хрома на дифракционных спектрах возрастают дифракционные максимумы от тетрагональной фазы типа Cr₂N (тригональная решетка (пространственная группа R31m), с параметрами $a = 0.4800$ нм и $c = 0.4472$ нм [5]) с большим периодом из-за повышенного содержания азота (сравним спектры 1–2 и 3–4).

Определенные для кристаллитов с ГЦК-решеткой период и размер областей упорядочения (кристаллитов) приведены в таб. 3.

Таблица 3. Размер кристаллитов L и период решетки для фазы с ГЦК-решеткой.

| Параметр | Серия | | | | |
|--------------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| L , нм | 5.2 | 4.5 | 5.1 | 6.9 | 7.3 |
| Период решетки, нм | 0.4365 | 0.4359 | 0.441 | 0.4381 | 0.4371 |

Таким образом, в процессе осаждения формируется трехфазная структура фаз внедрения с

кубической, гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками. Размер кристаллитов в более сложной тетрагональной решетке, определенный для серий 3 и 4 составил ~ 5 нм.

Результаты проведенных измерений микротвердости для покрытий системы (Ti-Zr-Cr-Nb) следующие: 1 – 34.1 ГПа, 2 – 35.8 ГПа, 3 – 39.2 ГПа, 4 – 43.1 ГПа, 5 – 43.7 ГПа. Рост микротвердости наблюдается у покрытий с большими размерами кристаллитов, но полученных при повышении (до 0,7 Па) давления азота, увеличении (до –200 В) потенциала смещения и применении импульсной стимуляции.

На рис. 6 приведена кривая изменения коэффициента трения μ при перемещении алмазного индентора по поверхности покрытия (Ti-Zr-Cr-Nb)N (образец 4), а также кривая изменения сигнала акустической эмиссии (АЕ).

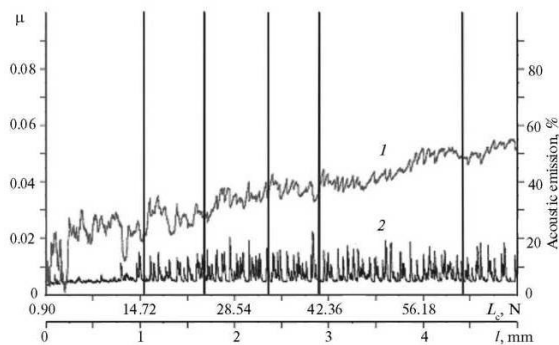


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения (1) и акустической эмиссии (2) от нагрузки L_c и пути скрайбирования l для образца серии 4.

Как видно из полученных данных, условно процесс разрушения покрытия при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий.

Сравнительный анализ свидетельствует о том, что покрытия при царапании стираются, но не отслаиваются, т. е. имеет место когезионное разрушение, связанное с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия.

По результатам измерений нагрузка на индентор, обуславливающая напряжения, превышающие когезионную прочность, составляет $L_c = 62.06$ Н.

Заключение

Результаты исследований представляют собой новый шаг в решении задачи создания защитных покрытий на основе многокомпонентных систем, структурно-фазовые характеристики которых дают возможность повысить эксплуатационные качества разных изделий, работающих при высоких температурах, нагрузках и темпах износа.

В процессе осаждения указанных систем формируется трехфазная структура с кубической, гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками.

Твердость полученных покрытий (Zr-Ti-Cr-Nb)N меняется в зависимости от условий осаждения материала и полученного вследствие структурно-фазового состава. Максимальные значения твердости были выявлены у покрытий с наибольшими размерами кристаллитов, полученных при высоких значениях давления азота в камере и потенциала подложки. При осаждении покрытия с максимальной ($H=43.7$ ГПа) твердостью использовали импульсную стимуляцию. Значения нагрузки на индентор, обуславливающие формирование напряжений, превышающих когезионную прочность покрытия, составили $L_c = 62.06$ Н.

Список литературы

1. Kim GwangSeok, Kim BomSok, Lee SangYul, Hahn JunHee. Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources // Ibid. 2005. V. 200. № 5–6. P. 1669–1675.
2. Pogrebnjak A. D., Danilionok M. M., Uglov V. V. et al. Nanocomposite protective coatings based on Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe, their structure and properties // Vacuum. 2009. V. 83 (SUPPL. 1). P. S235–S239.
3. Lee Jyh-Wei, Chang Shih-Tien, Chen Hsien-Wei. et al. Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr-Zr-N and Cr-Zr-Si-N thin films // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 5. P. 1331–1338.
4. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Bondar O. V. et al. The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings // Techn. Phys. Lett. 2014. V. 40. № 3. P. 215–218.
5. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. Oak Park, IL: Bentham Sci. Publ., 2012. 147 p.

STUDYING OF THE STRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MULTIELEMENT NITRIDE COATING BASED ON (TI-ZR-CR-NB)N

D.K. Yeskermessov¹, S.V. Plotnikov¹, A.D. Pogrebnjak², N.K. Erdybaeva¹

¹D. Serikbayev EKSTU, 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, didar.eskermessov@mail.ru

²Sumy state university, 40000, Sumy, Ukraine, alexp@i.ua

Structure and properties of multicomponent nanostructured (Zr-Ti-Cr-Nb)N coatings obtained by vacuum arc deposition were investigated. Coatings thickness reached 6.2 μm , hardness and cohesive strength were $H = 43.7$ GPa and $L_c = 62.06$ N respectively. Structure formation of the three interstitial phases with cubic, hexagonal and tetragonal lattices in coatings was observed. Nanocrystallites sizes ranged from 4 to 7.3 nm. Also the results of SEM, TEM, EDS and XRD are shown in the paper.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ СЛОЖНЫХ НИТРИДОВ Ta-W-Mo-N, Ta-W-Zr-N, W-Mo-Zr-N и W-Zr-Al-N

Е.А. Жаканбаев¹⁾, В.Н. Володин¹⁾, Ю.Ж. Тулеушев¹⁾, С.В. Злоцкий²⁾

¹⁾Институт ядерной физики,

ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032, Республика Казахстан, lab_ipt@mail.ru

²⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, uglov@bsu.by

В работе методом рентгеноструктурного анализа исследуется структура и фазовый состав покрытий четверных нитридов: Ta-W-Mo-N, Ta-W-Zr-N, W-Mo-Zr-N, и W-Zr-Al-N, полученных методом ионно-плазменного осаждения. Проведены механические и коррозионные испытания полученных покрытий четверных нитридов.

Введение

Метод магнетронного осаждения позволяет получать нитриды тугоплавких металлов при температуре синтеза, не превышающей 200°C. Магнетронная установка с четырьмя независимыми каналами позволяет распылять одновременно до четырех различных металлов. Соотношением количества распыляемых металлов легко управлять путем варьирования подаваемой на магнетрон мощности. Это позволяет точно управлять стехиометрией получаемого покрытия, что дает возможность получать сложную смесь нитридов с управляемым составом [1-6].

Основная часть

При формировании четверного нитрида Ta-W-Mo-N соотношение компонент регулировалось при помощи изменения мощности, подаваемой на каждый магнетрон. Перед получением покрытия четверного нитрида Ta-W-Mo-N была произведена калибровка скорости осаждения каждого из нитридов для получения покрытий с необходимой стехиометрией. В результате были получены покрытия с соотношением: Ta (33%) – W (33%) – Mo (33%) – N. При этом мощность в канале тантала составляла 100 Вт, в канале вольфрама составила 110 Вт и в канале молибдена составила 110 Вт. В результате рентгеноструктурных исследований полученного четверного нитрида установлено наличие ГЦК фазы нитрида тантала TaN с параметром решетки $a = 0.4362$ нм, и кубической фазы нитрида с параметром решетки $a = 0.4127$ нм. Далее был произведен синтез покрытия четверного нитрида Ta-W-Zr-N. При формировании покрытия Ta-W-Zr-N давление и состав реакционного газа, а также скорость вращения, были такими же, как и при синтезе системы Ta-W-Mo-N. Перед получением покрытия четверного нитрида Ta-W-Zr-N была произведена калибровка скорости осаждения каждого из нитридов для получения покрытий с необходимой стехиометрией. В результате были получены покрытия с соотношением: Ta (33%) – W (33%) – Zr (33%) – N. Во время формирования покрытия мощность в канале тантала составила 100 Вт, в канале вольфрама 110 Вт и в канале циркония 100 Вт. По результатам рентгеноструктурного анализа в покрытии зафиксировано наличие ГЦК фазы нитрида тантала с параметром решетки $a = 0.4389$ нм, кубической фазы нитрида циркония с параметром решетки $a = 0.4634$ нм. Также в по-

крытии присутствует кубическая фаза с параметром решетки $a = 0.4132$ нм, которая была идентифицирована как нитрид вольфрама. При формировании четверного нитрида W-Mo-Zr-N соотношение компонент регулировалось при помощи изменения мощности подаваемой на каждый магнетрон. Перед получением покрытия четверного нитрида W-Mo-Zr-N была произведена калибровка скорости осаждения каждого из нитридов для получения покрытий с необходимой стехиометрией. В результате были получены покрытия с соотношением: W (33%) – Mo (33%) – Zr (33%) – N. При синтезе покрытия W-Mo-Zr-N мощность в канале вольфрама составляла 110 Вт, в канале молибдена составила 104 Вт и в канале циркония составила 100 Вт. В результате рентгеноструктурных исследований полученного тройного нитрида установлено наличие кубической фазы нитрида вольфрама WN с параметром решетки $a = 0.4127$ нм, гексагональная фаза нитрида молибдена с параметром решетки $a = 0.5735$ нм, $c = 0.5605$ нм., а также кубической фазы нитрида циркония с параметром решетки $a = 0.4248$ нм. При формировании четверного нитрида W-Zr-Al-N соотношение компонент регулировалось при помощи изменения мощности подаваемой на каждый магнетрон. Перед получением покрытия четверного нитрида W-Zr-Al-N была произведена калибровка скорости осаждения каждого из нитридов для получения покрытий с необходимой стехиометрией. В результате были получены покрытия с соотношением: W (33%) – Al (33%) – Zr (33%) – N. При синтезе покрытия W-Zr-Al-N, мощность в канале вольфрама составляла 110 Вт, в канале алюминия составила 104 Вт и в канале циркония составила 100 Вт. В результате рентгеноструктурных исследований полученного четверного нитрида W-Zr-Al-N установлено наличие кубической фазы нитрида вольфрама WN с параметром решетки $a = 0.4127$ нм, кубическая фаза нитрида алюминия с параметром решетки $a = 0.4035$ нм, а также кубической фазы нитрида циркония с параметром решетки $a = 0.4252$ нм.

Проведены механические испытания микротвердости полученных покрытий сложных нитридов Ta-W-Mo-N, Ta-W-Zr-N, W-Mo-Zr-N, и W-Zr-Al-N. Измерения микротвердости полученных покрытий проводились на сканирующем нанотвердометре «НаноСкан-Компакт». В результате проведенных исследований получены данные о микротвердости полученных покрытий сложных нит-

ридов. Для покрытия четверного нитрида Ta-W-Mo-N микротвердость составила 19.71 ГПа, для Ta-W-Zr-N – 14.35 ГПа, для W-Mo-Zr-N микротвердость равна 15.24 ГПа и для W-Zr-Al-N составила 12.82 ГПа.

Также была определена скорость коррозии полученных покрытий четверных нитридов. Для проведения коррозионных испытаний определялись плотность, эквивалентный вес и рабочая площадь образца для испытаний. В качестве электролита использовался 5% раствор NaCl. Для эксперимента были заданы следующие параметры: начальный и конечный потенциал ± 200 мВ, скорость сканирования 1 мВ/с, период сканирования 2 с. Для покрытия Ta-W-Mo-N скорость коррозии $V_{\text{корр}}$ составила $660.3 \cdot 10^{-6}$ мм/год, при этом коррозионный ток $I_{\text{корр}} = 187$ нА и коррозионный потенциал $E_{\text{корр}} = -304$ мВ. Для покрытия Ta-W-Zr-N скорость коррозии $V_{\text{корр}}$ составила $17.5 \cdot 10^{-3}$ мм/год при этом коррозионный ток $I_{\text{корр}} = 245$ нА и коррозионный потенциал $E_{\text{корр}} = -260$ мВ. Для покрытия W-Mo-Zr-N скорость коррозии $V_{\text{корр}}$ составила $24.5 \cdot 10^{-6}$ мм/год при этом коррозионный ток $I_{\text{корр}} = 122$ нА и коррозионный потенциал $E_{\text{корр}} = -199$ мВ. Для покрытия W-Zr-Al-N скорость коррозии $V_{\text{корр}}$ составила $673.2 \cdot 10^{-6}$ мм/год при этом коррозионный ток $I_{\text{корр}} = 131$ нА и коррозионный потенциал $E_{\text{корр}} = -257$ мВ.

Заключение

Проведены рентгеноструктурные исследования покрытий четверных нитридов, полученных

при помощи метода магнетронного осаждения, а также проведены механические и коррозионные исследования.

Работа выполнена при поддержке: Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф14КАЗ-024) и Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

1. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов / Ред. Ю.В. Левинский. М.: Металлургия, 1988. 319 с.
2. Musil J., Daniel R., Zeman P., Takai O. Structure and properties of magnetron sputtered Zr- Si-N films with a high (≥ 25 at.%) Si content // Thin Solid Films. 2005. V. 478. P. 238-247.
3. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. 191 с.
4. Химическая энциклопедия / Редкол.: Н.С. Зефирова и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. 783 с.
5. Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 5. С. 103-116.
6. Ивановский А.Л. Тройные карбиды и нитриды на основе переходных металлов // Успехи химии. 1996. Т. 64. № 6. С. 499-518.

INVESTIGATION OF COMPOUND NITRIDE COATINGS Ta-W-Mo-N, Ta-W-Zr-N, W-Mo-Zr-N, and W-Zr-Al-N

Yeldar Zhakanbayev¹, Valeriy Volodin¹, Yuriy Tuleushev¹, S. Zlotsky²

¹Institute of Nuclear Physics, Republic of Kazakhstan. Ibragimov St, 1, Almaty, lab_ipt@mail.ru

²Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, uglov@bsu.by

In the X-ray diffraction study the structure and phase composition of the quaternary nitride coating: Ta-W-Mo-N, Ta-W-Zr-N, W-Mo-Zr-N, and a W-Zr-Al-N, obtained by ion -Plasma deposition. Conducted mechanical and corrosion tests of coatings obtained quaternary nitrides.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ АНОМАЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук, Г.Е. Ремнев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия, kabyshev@tpu.ru, konusov@hvd.tpu.ru

Исследованы характеристики оптического поглощения поликристаллических алмазных пленок, осажденных из аномального тлеющего разряда. Параметры межзонного и внутризонного поглощения в пленках обусловлены непрерывным распределением по энергии в запрещенной зоне (ЗЗ) состояний, наведенных дефектами различной природы. Край поглощения кристаллической фазы пленок отделяется от зоны поглощения, обусловленной электронными переходами между локализованными состояниями дефектов. Ширина запрещенной зоны сужается на 0.2–0.5 эВ от свойственной алмазу величины. Формируется дополнительный край поглощения пленок в интервале энергии 1.2–3.3 эВ, где выполняется правило Урбаха и реализуется межзонное поглощение при прямых разрешенных переходах через оптическую щель 1.1–1.5 эВ. Средняя ширина ЗЗ пленок составляет 2.6–3.24 эВ по оценке в рамках полуклассической межзонной модели. Установленная взаимосвязь параметров межзонного и экспоненциального поглощения обусловлена статическим и/или динамическим разупорядочением кристаллической решетки в кристаллитах.

Введение

Уникальные химические, механические, электрические, теплофизические и оптические свойства алмаза способствуют его широкому применению в высокочастотной, высокотемпературной электронике для производства полупроводниковых приборов специального назначения [1–3]. В связи с ограничением возможности применения монокристаллов алмаза и эпитаксиальных алмазных пленок из-за их высокой стоимости наиболее приемлемыми в приборах оказываются поликристаллические алмазные пленки (ПАП), которые могут быть получены хорошо освоенными методами газофазного или жидкофазного химического осаждения. ПАП успешно применяются для производства стабильных радиационно-стойких детекторов УФ и ионизирующих излучений, светодиодных и лазерных структур [1–6]. В зависимости от характеристик поликристаллической структуры ПАП, содержания легирующих примесных атомов и дефектов кристаллической структуры их оптические и электрические свойства изменяются в широких пределах [1–8]. Это стимулирует проведение исследований оптических характеристик ПАП, изучение причин их изменения под влиянием условий осаждения.

Целью работы является определение характеристик оптического поглощения, механизмов электронных переходов в ПАП, осажденных из плазмы аномального тлеющего разряда (АТР), исследование природы дефектов, обуславливающих оптическое поглощение.

Результаты и их обсуждение

Методы осаждения ПАП из АТР и их структурные особенности подробно описаны в [9]. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$, рассчитанные из спектров диффузного отражения [10], аппроксимировались правилом Урбаха $\alpha(h\nu)=\alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_U)$ с целью определения характеристик локализованных состояний (ЛС), распределенных в запрещенной зоне (ЗЗ) пленок. Энергия Урбаха E_U и множитель α_0 рассчитаны в интервалах $\Delta(h\nu)$. Параметры межзонного поглощения определялись при ап-

проксимации спектров в интервалах $\Delta'(h\nu)$ степенным законом $\alpha(h\nu)=B \cdot (h\nu-E_g)^m$ ($m=1/2$ и 2 для прямых и непрямых разрешенных переходов через оптические щели E'_g и E''_g).

Спектры $\alpha(h\nu)$ свидетельствуют о неоднородном распределении ЛС при 1.1–5.5 эВ (рис. 1). Концентрация ЛС дефектов меняется от $N=2 \cdot 10^{19}$ до $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ по плоскости осаждения пленок и по их толщине (рис. 1). Шероховатость поверхности оказывает большее влияние на свойства, чем размеры кристаллитов [4]. Накопление ЛС с энергией $h\nu=1.1\text{--}1.9$ и $2.5\text{--}4.5$ эВ выше со стороны подложки, чем с ростовой стороны (рис. 1). Особенности спектров $\alpha(h\nu)$ свидетельствуют о преобладающем накоплении дефектов вблизи межкристаллитных границ ПАП и влиянии аморфного гидрогенизированного углерода a-C:H по аналогии с [1, 7, 8, 11, 12].

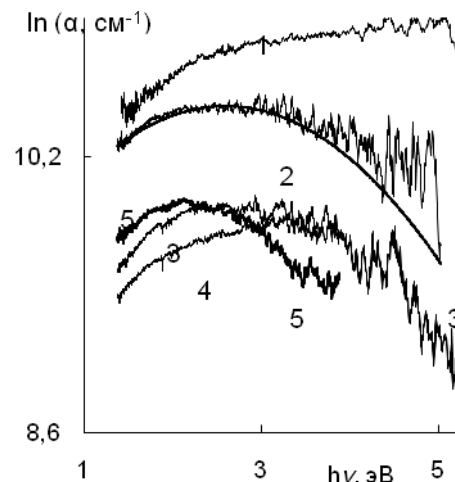


Рис. 1. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ ПАП со стороны подложки (1–3) и со стороны роста (4, 5) на краю (1, 2, 5) и в центре осаждения (3, 4) и их аппроксимация (2) выражением вида $\alpha(h\nu)=\alpha''_0 \cdot \exp[-(h\nu-E_{g0})^2/(2 \cdot \sigma^2)]$ при $E_{g0}=2.6$ эВ, $\sigma=1.8$ эВ, $\alpha''_0=36000 \text{ см}^{-1}$.

Резкий рост α при $h\nu>5.0$ эВ отвечает фундаментальному поглощению в кристаллитах (рис. 1).

Ширина ЗЗ пленок $E'_g=5.0-5.27$ эВ для прямых переходов при $\Delta'(h\nu)=5.2-5.6$ эВ близка к $E_g=5.45$ эВ алмаза и $E_g=5.0-5.5$ эВ CVD пленок [1-3, 7]. Поглощение в кристаллитах ПАП ($h\nu=5.0-5.6$ эВ) отделяется от зоны поглощения ($h\nu=1.1-5.0$ эВ), обусловленной ЛС дефектов (рис. 1). Сужение ЗЗ на 0.1-0.2 эВ выражено более явно со стороны подложки и на краю осаждения. Спектры свидетельствуют о реализации в интервале $h\nu=1.1-5.0$ эВ нескольких видов поглощения с участием ЛС и межзонного поглощения. В интервалах $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$, 1.3-1.8 и 1.8-2.3 эВ спектры $\alpha(h\nu)$ подчиняются правилу Урбаха с характерными для ПАП параметрами α_0 и E_U (рис. 1). В $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$ эВ величина $E_U=0.05-0.2$ эВ близка к значениям E_U а-С:Н [12]. Большие величины $E_U>1.6$ эВ в $\Delta(h\nu)=1.3-1.8$ и 1.8-2.3 эВ свойственны нанокристаллическим пленкам (НКАП) [1, 3, 5, 13-15].

Увеличение E_U с глубиной уровня обусловлено сильным перекрытием экспоненциально распределенных ЛС и способствует реализации межзонного поглощения на удалении от края ЗЗ. Характеристики экспоненциально распределенных уровней в ЗЗ обусловлены влиянием разупорядоченной дефектами графитоподобной фазы [1, 5, 6, 10-13].

Спектры $\alpha(h\nu)$ аппроксимируются и законом для межзонных не прямых переходов при $\Delta'(h\nu)=1.2-2.4$ эВ с $E''_g \leq 0$ эВ и прямых при $\Delta'(h\nu)=1.5-3.4$ эВ с $E'_g=1.1-1.6$ эВ (рис. 2). Это свидетельствует о возможном перекрытии ЛС с разрешенными зонами вследствие увеличения содержания sp^2 кластеров и их размеров, как в [1, 3].

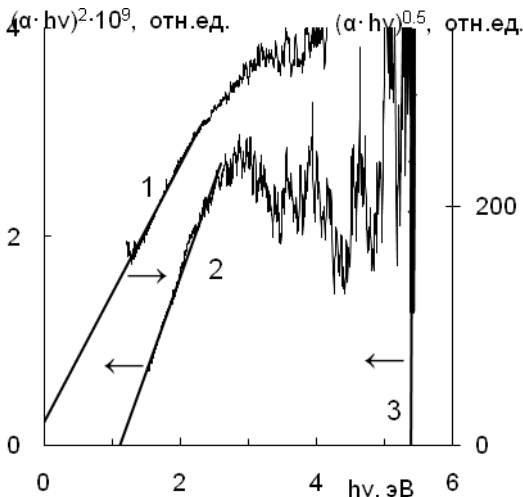


Рис. 2. Спектры межзонного поглощения ПАП при не прямых (1) и прямых разрешенных переходах (2, 3) через оптические щели E''_g и E'_g , соответственно.

В НКАП близкие соотношения ($E''_g=1.0$ эВ, $E'_g=2.2$ эВ) обусловлены ЛС дефектов вблизи межзеренных границ [16, 17]. В пленках а-С(а-С:Н) $E''_g=1-3$, 1.5-3.5 эВ [12]. В ПАП E''_g уже, чем в алмазоподобных углеродных пленках (АПУП) и ультрадисперсных наноалмазных пленках (УДНАП), у которых $E''_g=3.3-3.5$ эВ [11]. Перекрытие интервалов $\Delta(h\nu)$ и $\Delta'(h\nu)$ позволяет заключить, что в ПАП образуется новый край поглощения, сме-

щенный в область $h\nu=1.2-3.3$ эВ, где выполняется правило Урбаха и реализуется межзонное поглощение. Уменьшение E'_g с ростом E_U характерно для ЛС с $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$ и 1.8-2.3 эВ (рис. 3, кривые 2 и 3). Аналогичная взаимосвязь E'_g и E_U характерна для пленок а-С, а-С:Н [11, 12] и для материалов с высокой концентрацией дефектов [10].

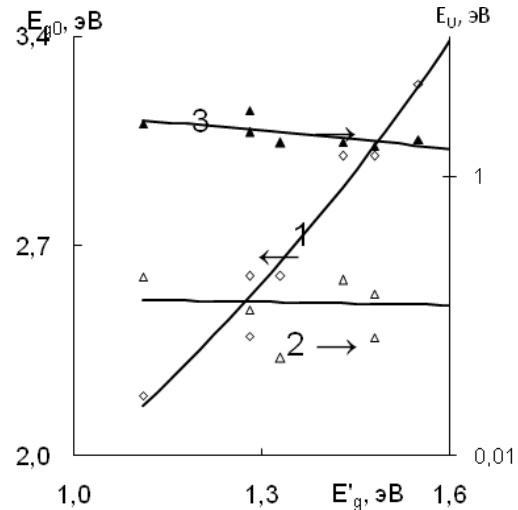


Рис. 3. Зависимости $E_{g0}(E'_g)$ (1) и $E_U(E'_g)$ (2, 3) в ПАП. Величина E_{g0} рассчитана в $\Delta'(h\nu)=1.2-5$ эВ, E'_g в $\Delta'(h\nu)=1.5-3.4$ эВ, E_U в $\Delta(h\nu)=1.18-1.3$ (2), 1.8-2.3 эВ (3)

Влияние структурного беспорядка в ПАП оценено и в рамках полуклассической модели для межзонного поглощения аморфных и сильно дефектных материалов [1, 5, 10], где $\alpha(h\nu) \sim \exp[-(h\nu-E_{g0})^2/(2\sigma^2)]$ (E_{g0} —средняя ширина ЗЗ, E_g подчиняется гауссову распределению относительно E_{g0} , σ^2 —дисперсия величины E_g , обусловленная наведенным дефектами беспорядком) (рис. 1, кривая 2). Величины дисперсии σ близки к E_U для ЛС дефектов с $\epsilon=1.3-1.8$ эВ, а E'_g и E_{g0} коррелируют вследствие равноправности обеих моделей межзонного поглощения (рис. 3, кривая 1). С ростом перекрытия ЛС ($\sim E_U$) E_{g0} уменьшается (рис. 3). Величины α_0 и V' (пропорциональны плотности состояний, связываемых межзонными переходами через щели) меняются в корреляции при изменении E_{g0} (рис. 4). Величины E_{g0} в ПАП близки к оптической щели АПУП $E'_g=3.77$ эВ и УДНАП $E_g=3.3-3.5$ эВ [11]. Спектры $\alpha(h\nu)$ ПАП соответствуют модели переходов между состояниями $\pi-\pi^*$, связанными с приграничными включениями а-С, через псевдощель $E_{g0}=3.0-3.5$ эВ [1, 5, 6, 13, 18]. Соотношения между параметрами $\Delta'(h\nu)$, E_g , $\Delta''(h\nu)$, E_{g0} , σ и $\Delta(h\nu)$, E_U характерны для материалов со статическим и/или динамическим разупорядочением кристаллической решетки (рис. 3, 4) [10, 16-18]. Это свидетельствует о влиянии поглощения в кристаллитах на свойства, но и позволяет заключить, что ПАП представляет материал с шириной ЗЗ для прямых переходов 1.1-1.6 эВ и краем поглощения, обусловленном ЛС дефектов с $\epsilon=1.2-3.3$ эВ.

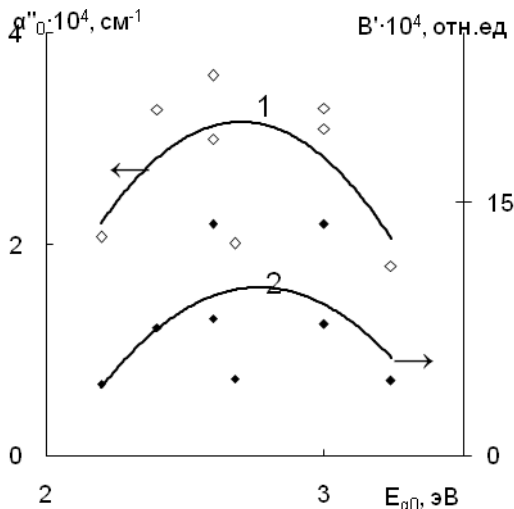


Рис. 4. Зависимости $\alpha''_0(E_{g0})$ (1) и $V(E_{g0})$ (2) в ПАП. Величина E_{g0} рассчитана в интервале $\Delta'(h\nu)=1.2-5.3$ эВ, а V в интервале $\Delta'(h\nu)=1.5-3.4$ эВ.

При разложении спектров на элементарные гауссовы кривые $\alpha \sim \exp(-(h\nu-E)^2/(0.833\cdot\gamma^2))$ (E —центр, γ —полуширина) идентифицированы локальные уровни дефектов: 1— $E=1.17$ эВ, $\gamma=0.1$ эВ, $N=2\cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (V^+ —центр [14]); 2— 1.4 эВ, 0.3 эВ, $1.2\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$; 3— $(1.8-2)$ эВ, 0.4 эВ, $7\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (GR1, I^0 —центры [19]); 4— $(2.1-2.2)$ эВ, 0.2 эВ, $2\cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($sp^2(\pi\rightarrow\pi^*)$ [1, 6]); 5— $(2.6-2.7)$ эВ, 0.5 эВ, $2\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ ($sp^2(\pi\rightarrow\pi^*)$ [1, 6]); 6— $(3.2-3.4)$ эВ, 0.4 эВ, $3\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (V^- , $sp^2(\pi\rightarrow\pi^*)$ [1, 6]); 7— $(3.9-4.1)$ эВ, 0.4 эВ, $2\cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ (N4-6, $sp^2(\pi\rightarrow\sigma^*)$ [1, 6]); 8— $(4.4-4.6)$ эВ, 0.3 эВ, $7\cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($\Sigma\rightarrow\Sigma^*$)[1, 5, 6]). Дефекты распределены как в кристаллитах, так и по межкристаллитных границах ПАП.

Заключение

Поглощение ПАП, осажденных из плазмы АТР, определяются непрерывным спектром ЛС, наведенных различными несовершенствами. Край поглощения ПАП при $\epsilon=5.0-5.6$ эВ отделяется от зоны наведенного ЛС дефектов поглощения в интервале $\epsilon=1.1-5.0$ эВ. Ширина ЗЗ сужается до $E_g=5.0-5.3$ эВ. Поглощение в интервале $\epsilon=1.0-5.0$ эВ реализуется при электронных переходах между ЛС дефектов и межзонными переходами, свойственными кристаллическим и аморфным материа-

лам. В пленках формируется новый край поглощения в интервале $1.2-3.3$ эВ, где выполняется правило Урбаха и реализуется межзонное поглощение прямыми и непрямыми переходами. Взаимосвязь межзонного и экспоненциального поглощения характерна для материалов, свойства которых определяются статическим и/или динамическим разупорядочением.

Работа выполнена в рамках проекта — ВИУ_ИФВТ_85_2014 «Материалы для экстремальных условий».

Список литературы

- Williams O.A. // Diamond and Relat. Mater. 2011. V. 20. № 5-6. P. 621.
- Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., et al // Diamond and Relat. Mater. 2007. V. 16. №12. P.2067.
- Willems B., Tallaire A., Achard J. // Diamond and Relat. Mater. 2014. № 41. P. 25.
- Феохтистов М.А., Грудинкин С.А., Рыбин М.В., и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 7. С. 64.
- Varga M., Remes Z., Babchenko O., Kromka A. // Phys. Stat. Sol. B. 2012. V. 249. № 12. P. 2635.
- Achatz P., Garrido J. A., Stutzmann M., et al // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 10. P. 101908.
- Кривченко В. А., Лопаев Д. В., Минаков П. В., и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 11. С. 83.
- Мудрый А.В., Ларионова Т.П., Шакин И.А., и др. // ФТП. 2004. Т. 38. № 5. С. 538.
- Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. // Diamond and Relat. Mater. 2013. V. 32. P. 43.
- Кабышев А.В., Конусов Ф.В., Ремнев Г.Е. // Поверхность. 2011. №3. С. 27.
- Алексенский А.Б., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 1. С. 140.
- Fanchini G., Tagliaferro A. // Diamond and Relat. Mater. 2004. V. 13. № 11-12. P. 1402.
- Vanesek M., Rosa J., Nesladek M., Stals L.M. // Diamond and Relat. Mater. 1996. V. 5. № 9. P. 952.
- Nebel C.E., Reisel R., Stutzmann M. // Diamond and Relat. Mater. 2001. № 10. P.639.
- Sharda T., Rahaman M.M., Nukaya Y., et al // Diamond and Relat. Mater. 2001. № 10. P.361.
- Nagano Akira, Yoshitake Tsuyoshi, Hara Takeshi, Nagayama Kunihito // Diamond and Relat. Mater. 2008. № 17. P.1199.
- Franta D., Zajíčková L., Karásková M., et al. // Diamond and Relat. Mater. 2008. № 17. P.1278.
- Mathioudakis C., Kopidakis G., Patsalas P. // Diamond and Relat. Mater. 2007. № 16. P.1788.
- Jones R. // Diamond and Relat. Mater. 2009. V 18. № 5-8. P. 820.

OPTICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS DEPOSITED FROM ABNORMAL GLOW DISCHARGE

Alexander Kabyshev, Fedor Konusov, Stepan Linnik, Alexander Gaydaychuk, Gennady Remnev
National Research Tomsk Polytechnic University
Lenin Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russia, kabyshev@tpu.ru, konusov@hvd.tpu.ru

The characteristics of the optical absorption of polycrystalline diamond films deposited from abnormal glow discharge were investigated. Parameters of interband and intraband absorption in the films due to a continuous distribution of energy states in the band gap induced defects of different nature. The absorption edge of the crystalline phase of films is separated from the absorption band due to electronic transitions between defects localized states. Bandgap is narrowed to $0.2-0.5$ eV from the intrinsic value of a diamond. An extra edge absorption of films in the energy range $1.2-3.3$ eV is formed, where performed Urbach rule and implemented interband absorption at direct allowed transitions through the optical gap $1.1-1.5$ eV. The average width of band gap of the films is $2.6-3.24$ eV by assessment under interband semiclassical model. Installed correlation between the parameters of interband and exponential absorption due to the static and/or dynamic disordering of the crystal lattice.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Kr НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiMoN НА СТАЛИ 12X18H10T

С.Б. Кислицин¹⁾, В.В. Углов²⁾, И.Д. Горлачев¹⁾, И.А. Иванов¹⁾, А.С. Ларионов¹⁾

¹⁾Институт ядерной физики Министерства энергетики республики Казахстан, ул. Ибрагимова 1, Алма-Ата, 050032, Казахстан, skislitsin@inp.kz

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

Исследовано влияние облучения низкоэнергетическими ионами криптона на структуру и физико-механические свойства покрытий TiMoN на конструкционной стали 12X18H10T. Механические свойства покрытий TiMoN, синтезированных методом вакуумной конденсации с ионной бомбардировкой, существенно превосходят свойства стали 12X18H10T. Показано, что облучение ионами криптона с энергией 280 кэВ ведет к деградации твердости и коррозионной стойкости покрытия. При этом механические свойства покрытий, облученных низкоэнергетическими ионами криптона до флюенса 10^{17} см⁻² значительно превосходят свойства необлученной стали 12X18H10T.

Введение

Покрытия на основе нитридов переходных металлов обладают повышенной твердостью, износо- и коррозионной стойкостью, термической стабильностью. Высокие механические свойства показывают многокомпонентные композиционные покрытия на основе твердых растворов нитридов нескольких металлов (Ti-Cr-N, Ti-Zr-N, Ti-Mo-N и другие). Это позволяет предполагать их возможное использование в качестве защитных покрытий для конструкционных материалов ядерной техники. Но стабильность свойств таких покрытий под действием облучения изучена недостаточно. Если для покрытий Ti-Cr-N, Ti-Zr-N некоторые исследования стабильности физико-механических свойств под облучением проводились [1,2], то для покрытий Ti-Mo-N такие работы не проводились. В данной работе исследовано влияние облучения низкоэнергетическими ионами криптона, моделирующего взаимодействие осколков деления ядерного топлива, на изменение физико-механических свойств покрытий Ti-Mo-N.

Подготовка образцов, ионное облучение и методы исследования

Образцы с покрытиями TiMoN, толщиной ~ 2-2.5 мкм формировались методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) при совмещении плазменных потоков титана и молибдена в остаточной атмосфере азота на подложке из стали 12X18H10T.

Облучение ионами $^{84}\text{Kr}^{+14}$ с энергией 20 кэВ/заряд проводилось на низкоэнергетическом канале ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 (канал ЭЦР - источника) Астанинского филиала ИЯФ до флюенсов в интервале 10^{16} - 10^{17} см⁻². при температуре, не превышающей 200 °С.

Структура и свойства покрытий TiMoN до и после ионного облучения изучалась методами рентгеноструктурного анализа (РСА), Резерфордского обратного рассеяния на протонах, растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), инантоиндентирования (НИ), измерения микротвердости (МТ) и измерения коррозионной стойкости (КС).

Структура и свойства покрытий TiMoN до ионного облучения

Диффрактограммы покрытий сняты на диффрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с медным анодом и графитовым монохроматором на диффрактированном пучке. Режим работы трубки следующий: напряжение 40 кВ, ток - 40 мА. Диффрактограммы записывались в диапазоне углов $2\theta = 30^\circ - 120^\circ$, с шагом 0.02° , время измерения на каждом шаге - 1с. Съёмка проведена в двух геометриях – Брега-Брентано и скользящего пучка (рис. 1 а, б).

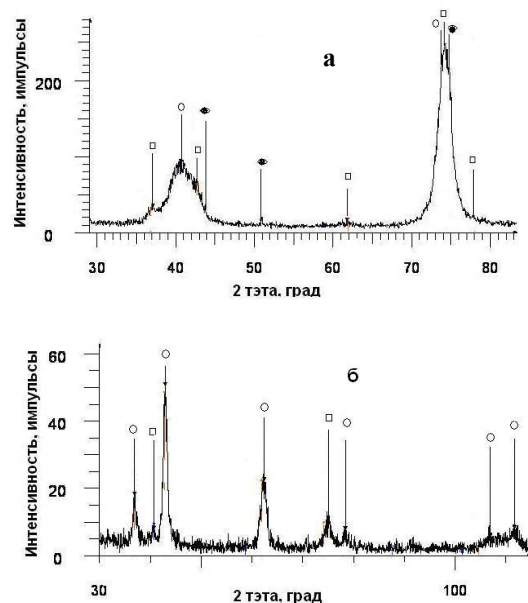


Рис. 1. Диффрактограммы покрытия TiMoN на стали 12X18H10T, снятые в геометрии Брега – Брентано (а) и скользящего пучка (б); ○ – TiMoN, □ – Mo, ● – аустенит.

Как видно из диффрактограмм на рис. 1 а, б структура образцов представляет собой слоистую систему. Приповерхностный слой – покрытие, представляющее собой соединение TiMoN с ГЦК решеткой типа решетки NaCl. Постоянная решетки этого соединения $a = 0.4298$ нм. Причем содержание Mo неоднородно по толщине покрытия

и увеличивается по мере увеличения расстояния от поверхности. Уширенные дифракционные пики свидетельствуют о низкой степени совершенства кристаллической решетки. На дифрактограмме, показанной на рисунке 1а, наблюдаются также рефлексы аустенитной стали, отсутствующие при съемке в геометрии скользящего пучка (рис. 1б), где наблюдаются только линии соединения TiMoN с кристаллической структурой типа NaCl нестехиометрического состава, и очень слабые рефлексы Mo, что свидетельствует о неоднородном по глубине содержании молибдена в решетке TiMoN.

Измерения толщины d и элементного состава покрытия РОР методом, выполненные на протонах с энергией 1.5 МэВ на ускорительном тандеме УКП-2-1, дали следующие результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Распределение элементов покрытия по глубине и толщина покрытия TiMoN до и после облучения ионами Kr.

| d, нм | Содержание, ат. % | | | | |
|---|-------------------|----|----|----|-----|
| | Ti | Mo | N | Kr | Fe |
| До облучения | | | | | |
| 0 - 2500 | 50 | 30 | 20 | 0 | 0 |
| > 2500 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| $\Phi = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ | | | | | |
| 0 - 2400 | 46 | 28 | 18 | 8 | 0 |
| > 2000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

Морфология поверхности покрытий TiMoN до и после облучения изучалась методами РЭМ и АСМ. РЭМ и АСМ изображения изображения структуры поверхности покрытия до облучения приведены на рис. 2а и 2б соответственно. Из этих рисунков видно, что покрытие TiMoN имеет столбчатую структуру, что характерно для методов вакуумного нанесения покрытий, как КИБ, так и магнетронного распыления.

Измерения нанотвердости (пирамида Берковича) и шероховатости поверхности покрытий, выполненные на приборе «НАНОСКАН КОМПАКТ» методом склерометрии дали результаты, приведенные в таблице 2. Здесь N нагрузка на индентор, $H_{\text{ср}}$ - среднее значение нанотвердости, dH - максимальное отклонение от среднего значения, R – среднее значение шероховатости, h_{max} - максимальная высота пика, Φ – флюенс облучения.

Таблица 2. Нанотвердость и параметры шероховатости поверхности покрытия TiMoN до и после облучения.

| Материал | N, мН | $H_{\text{ср}}$, ГПа | dH , % | Шероховатость | |
|--|-------|-----------------------|----------|---------------|------------------|
| | | | | R, нм | h_{max} |
| TiMoN, необл. | 10 | 35 | 62 | 20 | 135 |
| TiMoN, облуч. $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ | 10 | 26 | 22 | 30 | 293 |
| Сталь, необл. | 10 | 3.3 | 10 | 214 | 370 |

Отметим, что твердость покрытия TiMoN на порядок превосходит твердость стали 12Х18Н10Т. Среднее значение шероховатости поверхности невелико, но на отдельных участках

наблюдаются большие выступы высотой порядка 600 нм.

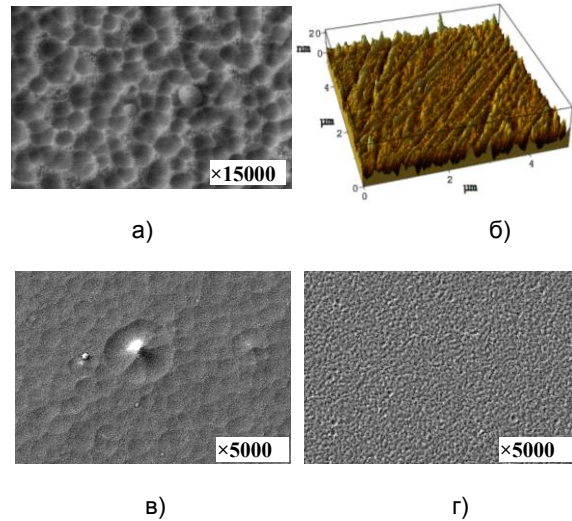


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности покрытий TiMoN до облучения (а), после облучения ионами криптона с энергией 280 кэВ до флюенсов $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (в) и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (г). АСМ изображение поверхности до облучения (б).

Результаты коррозионных испытаний необлученного и облученного покрытия TiMoN и для сравнения нержавеющей стали 12Х18Н10Т в 3% растворе NaCl, выполненные на фундаментальной коррозионной ячейке Gamri Instruments, даны в таблице 3. Здесь приведены ток коррозии $I_{\text{кор}}$, потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ и скорость коррозии $V_{\text{кор}}$.

Таблица 3. Характеристики коррозионной стойкости необлученного и облученного покрытия TiMoN и нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

| Материал | $I_{\text{кор}}$, нА | $E_{\text{кор}}$, мВ | $V_{\text{кор}}$ мм/год |
|--|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| TiMoN, необл. | 0.2 | -137 | 6×10^{-6} |
| TiMoN, облуч. $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ | 0.7 | -150 | 17×10^{-6} |
| Сталь необл. | 946 | -359 | 9×10^{-3} |

Из проведенных испытаний покрытия TiMoN на подложке из стали 12Х18Н10Т следует, что по механическим свойствам – твердости поверхности, коррозионной стойкости покрытие многократно превосходит нержавеющую конструкционную сталь 12Х18Н10Т.

Структура и свойства покрытий TiMoN, облученных ионами криптона с энергией 280 кэВ

Исследования морфологии поверхности, механических свойств и элементного состава облученных низкоэнергетическими ионами криптона образцов с покрытием TiMoN на нержавеющей стали выполнялись с применением всех тех же методик, что и до облучения.

РСА анализ облученных образцов показал, что после облучения структурно-фазовый состав не изменяется. Как и до облучения на дифрактограммах присутствуют рефлексы соединения TiMoN с ГЦК решеткой типа решетки NaCl (рис. 1).

Отличием дифрактограмм облученных образцов от необлученных состоит в уширении линий, обусловленном присутствием имплантированных ионов и созданных облучением дефектов.

Измерения толщины и состава облученных покрытий с помощью POP метода показал, что толщина покрытия уменьшается незначительно, ~ 100 нм, и в покрытии фиксируется наличие криптона (см. табл. 1). Это согласуется с оценками изменения толщины покрытия, проведенными с использованием коэффициента распыления поверхности, рассчитанным по программе SRIM ($K_p \sim 4$ ат/ион). Для флюенса $\Phi = 1 \times 10^{17}$ см⁻² оценки толщины распыленного слоя дает значение ~ 60 нм, что согласуется с экспериментальным значением 100 нм.

Эффект распыления поверхности при облучении ионами Kr с энергией 280 кэВ подтверждается данными РЭМ и СЭМ (см. рис. 2 в, г). Облучение ведет к ионному травлению поверхности, наиболее ярко проявляющемуся при больших флюенсах (см. рис. 2г).

Измерения твердости облученных покрытий показали, что наблюдается уменьшение твердости после облучения ионами криптона, причем твердость покрытия снижается с ростом флюенса облучения (табл. 2). Это связано с имплантацией тяжелых ионов в покрытие и «разрыхлением» структуры покрытия за счет радиационных дефектов, образующихся за счет взаимодействия бомбардирующих ионов с атомами покрытия.

Коррозионная стойкость облученных ионами криптона покрытий TiMoN также снижается по сравнению с необлученными. Причем, с увеличением флюенса ионов криптона наблюдается уменьшение коррозионной стойкости (см. табл. 3). Но, при этом, коррозионная стойкость облученных покрытий на три порядка превышает коррозионную стойкость необлученной стали 12X18H10T.

Проведенные исследования структуры и свойств покрытий TiMoN показали, что облучение низкоэнергетическими ионами криптона приводит

к распылению поверхности, а также деградации свойств покрытия, например, таких как твердость и коррозионная стойкость. Однако механические свойства и коррозионная стойкость этих покрытий, облученных ионами криптона с энергией 280 кэВ до флюенса 1×10^{17} см⁻², превосходит эти же характеристики даже необлученной стали 12X18H10T. Следовательно, покрытия TiMoN могут рассматриваться как материал для защиты конструкционных материалов от облучения.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Методом вакуумной конденсации с ионной бомбардировкой синтезированы покрытия TiMoN на аустенитной стали 2X18H10T. Механические свойства синтезированных покрытий существенно превосходят свойства стали 2X18H10T.
- Облучение ионами криптона с энергией 280 кэВ приводит к снижению твердости и коррозионной стойкости покрытий. Деградация механических свойств покрытий растет с увеличением флюенса ионов. При этом, механические свойства покрытий многократно превышают механические свойства даже необлученной конструкционной стали 12X18H10T.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 2728ГФЗ Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

1. Uglov V.V., Rusalski D.P., Zlotski S.V., Sevriuk A.V., Abadias G., Kislitsin S.B., Kadyrzhanov K.K., Gorlachev I.D., Dub S.N. Stability of Ti-Zr-N coatings under Xe-ion irradiation // Surface & Coatings Technologies. 2010. V. 204. P. 2095-2098.
2. Kislitsin S., Gorlachev I., Uglov V. Surface Structure of Cr0.5Ti0.5N coating after heavy ions irradiation and annealing. // Structural Materials for Innovative Nuclear System (SMINS-3). Workshop Proceedings, Eds. OECD. 2015. P. 266-279.

EFFECTS OF LOW-ENERGY KRYPTON IONS IMPACT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiMoN COATINGS ON C0.12Cr18Ni10Ti STEEL

S.B.Kislitsin¹), V.V. Uglov²), I.D. Gorlachev¹), I.A. Ivanov¹), A.S. Larionov¹)

¹Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of Republic Kazakhstan, Ibragimov Str.1, Alma-Ata, 050032, Kazakhstan, skislitsin@inp.kz

²Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, uglov@bsu.by

Effects of irradiation with low-energy krypton ions on the structure and mechanical properties of the TiMoN coatings on 12Cr18Ni10Ti steel substrate are studied. Mechanical properties of the TiMoN coatings synthesized by vacuum by vacuum arc deposition with ion bombardment significantly superior to those of steel 12X18H10T. It is shown that irradiation of krypton ions with energy of 280 keV leads to degradation of hardness and corrosion resistance of the coatings. At the same time the mechanical properties of the coatings irradiated by low-energy krypton ions up to fluence of 10^{17} cm⁻² are still significantly superior to those of unirradiated steel 12X18H10T.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Ю.Р. Колобов^{1,2)}, Е.В. Голосов^{1,2)}, Т.Н. Вершинина¹⁾, М.В. Жидков¹⁾, А.А. Ионин³⁾,
С.И. Кудряшов³⁾, С.В. Макаров³⁾, Л.В. Селезнев³⁾, Д.В. Сеницын³⁾, А.Е. Лигачев⁴⁾

¹⁾Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Научно-образовательный и инновационный центр

«Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгород, Россия

²⁾Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³⁾Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

⁴⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Исследовано влияние фемтосекундного лазерного облучения ИК-лазера на топографию поверхности, фазовый состав и характер внутренних (остаточных) напряжений в приповерхностных слоях α - и $\alpha+\beta$ титановых сплавов В1-0, ВТ6 и ВТ16. В результате облучения на поверхности титановых сплавов формируется пространственная периодическая структура, представляющей собой достаточно равномерное чередование выступов (порогов) и впадин со средней периодичностью порядка 500 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии фемтосекундное лазерное облучение приводит к формированию в приповерхностных слоях нанокристаллической структуры. С использованием рентгеноструктурного анализа обнаружено резкое увеличение объемной доли β -фазы в приповерхностных слоях $\alpha+\beta$ титановых сплавов до глубины ~ 0.2 мкм и незначительное на глубине 1-2 мкм. На основании данных об уменьшении параметра кристаллической решетки в приповерхностных слоях сделано заключение о наличии в них остаточных сжимающих напряжений.

Введение

Высокоэнергетические бесконтактные методы воздействия на поверхность материалов, позволяющие изменять механические, электрофизические и физико-химические свойства поверхности и приповерхностных слоев представляют значительный интерес в современной науке и технике. Одним из таких методов, вызывающий интерес в последние годы, является фемтосекундное лазерное облучение (ФЛО) [1-4]. Такое воздействие с формированием пространственно-периодических структур, период которых сопоставим с длиной волны света, позволяет придавать особые свойства поверхности: возможность управления отражением, а также поглощением света почти до 100 процентов с одновременным расширением спектра поглощения, супергидрофобность или супергидрофильность, биоактивность. Преимуществом фемтосекундных лазерных импульсов является малая – суб- и около-микронная – глубина зоны теплового воздействия. Это позволяет осуществлять селективную модификацию отдельных обрабатываемых участков поверхности с их быстрым нагревом до температуры плавления и охлаждением с высокой скоростью. В результате такой обработки возможно инициирование структурно-фазовых превращений и появление внутренних (остаточных) напряжений в материале.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по исследованию топографии поверхности, фазового состава и внутренних (остаточных) напряжений в приповерхностных слоях после взаимодействия лазерного излучения фемтосекундной длительности с поверхностью α и $\alpha+\beta$ титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ16.

Основная часть

В результате фемтосекундной лазерной обработки (ИК-лазер, $\lambda=744$ нм, $\tau \approx 120$ фс, $E \leq 8$ мДж) при выбранных условиях облучения на поверхности исследуемых титановых сплавов ВТ6 и ВТ16 формируется пространственная периодическая структура, представляющая собой достаточно равномерное чередование выступов (порогов) и впадин. Ширина порогов колеблется в диапазоне от 200 до 400 нм, средняя периодичность составляет порядка 500 нм. На порогах наблюдаются наноразмерные фрагменты в виде капель сферической формы, вероятно, являющихся продуктами абляционных процессов.

Полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) экспериментальные данные показали, что фемтосекундное лазерное облучение оказывает значительное влияние на структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев наноструктурированного титана. Из представленного на рис. 1 изображения микроструктуры видно, что в приповерхностном слое титана марки ВТ1-0 происходит формирование нанокристаллической структуры (НК) с размером элементов структуры (зерен) примерно от 20 до 50 нм. Толщина нанокристаллического слоя титана, которая, по видимому, соответствует глубине воздействия фемтосекундного лазерного облучения, составляет примерно 100-150 нм. Также по данным просвечивающей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа выявлено наличие тонкого поверхностного слоя диоксида титана.

Из представленного на рис. 2 изображения микроструктуры видно, что в приповерхностном слое титанового сплава ВТ6 в результате фемтосекундного лазерного облучения происходит формирование нанокристаллической структуры с размером элементов структуры (зерен) 80 ± 9 нм.

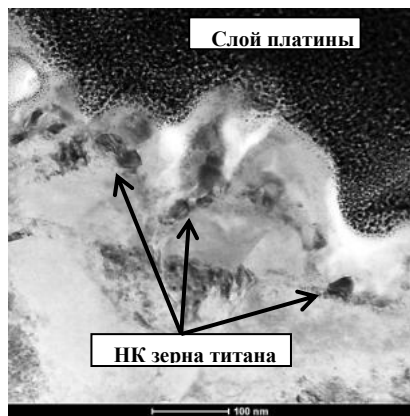


Рис. 1. Микроструктура (ПЭМ) модифицированного ФЛО приповерхностного слоя технически чистого титана марки ВТ1-0.

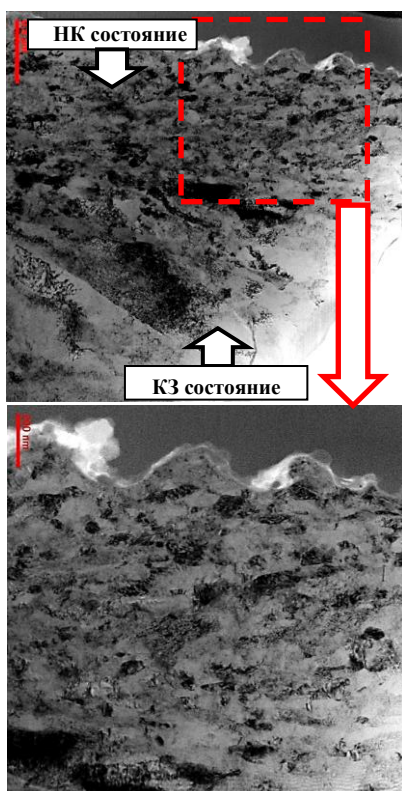


Рис. 2. Микроструктура (ПЭМ) модифицированного ФЛО приповерхностного слоя титанового сплава ВТ6.

Глубина модифицированного слоя, в котором наблюдается формирование НК структуры в сплаве ВТ6 составляет примерно 1 мкм.

Рентгеноструктурный анализ приповерхностного объема исследуемых $\alpha+\beta$ титановых сплавов ВТ6 и ВТ16 после фемтосекундного лазерного облучения позволил выявить его значительное влияние на фазовый состав и характер внутренних (остаточных) напряжений. Установлено, что ФЛО приводит к разному (примерно на 10%) уве-

личению объемной доли β -фазы, имеющей ОЦК решетку, в приповерхностных слоях исследуемых сплавов. Из анализа зависимостей величины искажения кристаллической решетки $\Delta a/a$ от расстояния от поверхности для ОЦК и ГПУ фаз выявлено уменьшение параметра кристаллической решетки в приповерхностных слоях, свидетельствующее о наличии сжимающих напряжений, максимальные значения которых соответствуют приповерхностному слою на глубине примерно 0,2 мкм.

Заключение

С использованием просвечивающей электронной микроскопии показано, что фемтосекундное лазерное облучение поверхности технически чистого титана марки ВТ1-0 и титановых сплавов ВТ6 и ВТ16 приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния приповерхностных слоев: на глубине примерно до 1 мкм происходит формирование нанокристаллической структуры.

По данным рентгеноструктурного анализа в приповерхностных слоях сплавов ВТ6 и ВТ16 на глубине $\sim 0,2$ мкм наблюдается увеличение объемной доли кубической β -фазы титана примерно на 10%.

Выявлено наличие остаточных упругих искажений кристаллической решетки в приповерхностных слоях сплавов ВТ6 и ВТ16.

Список литературы

1. Golosov E. V., Emel'yanov V. I., Ionin A. A., Kolobov Y. R., Kudryashov S. I., Ligachev A. E., Novoselov Y. N., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Femtosecond laser writing of subwave one-dimensional quasicrystalline nanostructures on a titanium surface. // JETP Letters. 2009. V. 90. № 2. P. 107-110.
2. Заботнов С.В., Головань Л.А., Остапенко И.А. и др. Фемтосекундное наноструктурирование кремниевых поверхностей // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. Вып.2. С. 76-79.
3. Wagner R., Gottmann J., Horn A. et al. Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation // Applied Surface Science. 2006. V. 252. I. 34. P. 8576-8579.
4. Голосов Е.В., Ионин А.А., Колобов Ю.Р., Кудряшов С.И., Лигачев А.Е., Новоселов Ю.Н., Селезнев Л.В., Синицын Д.В. Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических нанорешеток ее рельефа // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. Вып. 1. С. 21-35.
5. Yongguang Huang, Shibing Liu, Wei Li, Yuanxing Liu, and Wei Yang. Two-dimensional periodic structure induced by single-beam femtosecond laser pulses irradiating titanium // Opt. Exp. 2009. V. 17. Issue 23. P. 20756-20761.
6. Vorobyev A.Y., Guo C. Femtosecond laser structuring of titanium implants // Applied Surface Science. 2007. № 253. P. 7272-7280.

FEATURES OF INFLUENCE OF INTENSE FEMTOSECOND LASER PULSES ON STRUCTURAL-PHASE STATE SURFACE LAYERS OF TITANIUM ALLOYS

Yury Kolobov^{1,2}, Evgeny Golosov^{1,2}, Tatiyana Vershinina¹, Mikhail Zhidkov¹, Andrey Ionin³, Sergey Kudryashov³, Sergey Makarov³, Leonid Seleznev³, Dmitry Sinitsyn³, Aleksandr Ligachev⁴

¹⁾Belgorod State National Research University,

REC Nanostructured Materials and Nanotechnologies, Belgorod, Russia

²⁾The Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

³⁾P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, Russia

⁴⁾A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

Femtosecond (fs) laser multi-scale texturing of materials surfaces, broadly varying their optical, electrical and other physico-chemical properties is attracting rapidly increasing interest as an advanced prototyping method in contemporary material research. In this study, diverse titanium materials VT1-0 (commercial pure titanium), VT6 (Ti-6Al-4V) and VT16 (Ti-3Al-4,5V-5Mo), characterized by different initial phase composition ratio $\alpha(\text{hcp})/\beta(\text{bcc})$, were investigated regarding correlations between surface topography, and phase/chemical composition, as well as related residual internal stresses, upon their multi-shot femtosecond laser nanotexturing under the same laser irradiation conditions.

The fs-laser textured titanium surfaces demonstrate one-dimensional periodic surface structures - nanogratings, represented by rather regular sequences of trenches and ridges arranged perpendicular to the laser polarization. According to their SEM inspection, typical ridge width and height equals to 0.3 and 0.15 microns, respectively, at the characteristic grating period of 0.5 microns. TEM characterization of thin foils prepared from the titanium alloy VT1-0 and VT6, which was fs-laser textured in the strong-ablation regime, reveals 1- μm thick nano-grained subsurface layer with grain dimensions of 50-80 nm. Ultrafast cooling of the surface layer via heat conduction yields in its nanocrystalline structure, while the underlying, deeper layers preserve the microcrystalline structure of the initial materials.

X-ray diffraction analysis of the textured surface layers demonstrates a drastic (by 10% or more) increase of the β -Ti phase content. In the case of VT6 alloy, the initial β -Ti content ($\approx 3\%$) upon the laser texturing increases till $\approx 16\%$ in the 0.2-micron thick surface layer, also in qualitative agreement with the 1-micron laser-modified depth. The same trend is observed for VT16 alloy. At higher depths (1-2 microns into bulk) such increase becomes less pronounced, tending to the native β -Ti phase content. Similarly, for the VT16 alloy, the initial β -Ti content increases from $\approx 45\%$ to 53% in the laser-textured layer, but remains almost unchanged in the bulk material. Simultaneously, maximal multi-MPa compressive stresses were observed in the layers both in the α -Ti and β -Ti phases at the same 0.2-micron depth.

ИОННО-АССИСТИРУЕМОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА БЕРИЛЛИЙ

И.С. Ташлыков¹⁾, В.В. Тульев²⁾

¹⁾Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка,
ул. Советская, 18, Минск, 220050, Беларусь, tashl@bspu.unibel.by.

²⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Беларусь, tvv69@mail.ru

Исследованы методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием композиционный состав и распределения элементов по глубине в Me/Be-структурах, полученных ионно-ассистируемым осаждением металлсодержащих (Me = Cr, Ti, Cu, W) покрытий. Исследования показали, что на бериллии формируется поверхностная структура толщиной ~ 50 -60 нм. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (0,5-3,3 ат.%), атомы технологических примесей С (0,8-1,8 ат.%) и О (6,3-9,9 ат.%), атомы Ве из подложки. Установлено что содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с исходным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается, и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W.

Введение

В данном разделе обсуждаются экспериментальные результаты количественного послойного элементного анализа структур покрытие/бериллий, сформированных методом ионно-ассистируемого осаждения. Методом ионно-ассистируемого осаждения можно получать покрытия со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине [1, 2]. В состав таких покрытий входят не только атомы осаждаемого металла, но и атомы технологических примесей кислорода и углерода, а также атомы элементов, ассистирующих нанесение покрытий на подложку [2-4]. Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов [4]. Нейтральная фракция требуемого материала, испаряясь во всех направлениях, осаждается и на подложке. Под действием разности потенциалов между подложкой и источником ионизированная фракция вытягивается из разрядного проме-

жутка и, в соответствии с направлением напряженности электростатического поля, внедряется в поверхность подложки одновременно с осаждением на нее покрытия. Так происходит перемещение атомов подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе.

В процессе ионно-ассистируемого осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходят сложные физико-химические процессы способные существенно изменить распределение элементов по глубине, структуру и свойства поверхности материала [4]. Изучение физико-химических процессов, протекающих на поверхности образцов, модифицированной осаждением металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования, вызвано необходимостью определения условий для получения покрытий с заданными свойствами.

Методика эксперимента

Ионно-ассистируемое осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Плотность ионного тока при этом составляла ~6–20 мкА/см². Время осаждения покрытий при всех режимах было одинаковым и равным ~30 мин. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении ~10⁻² Па.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Энергия ионов гелия $E_0 = 2,0$ МэВ, угол рассеяния $\theta = 165^\circ$, угол влёта $\theta_1 = 0^\circ$, угол вылета $\theta_2 = 15^\circ$. Относительная погрешность при определении слоевого содержания рассеивающих атомов $\varepsilon \approx 5\%$. На основе метода РОР был определен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Распределение элементов по глубине в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [5].

Среднее зарядовое число Q^* в ионном пучке рассчитывалось по эмпирической формуле, приведенной в работе [6]. Используя измеренные значения ионного тока и среднее зарядовое число, были рассчитаны интегральные потоки Φ ассистирующих ионов. Так же по среднему зарядовому числу определялась энергия E_i ассистирующих ионов, средний проективный пробег R_p и страгглинга пробега ΔR_p ионов в бериллии и углероде, кислорода и металла. Рассчитанные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные данные Q^* , Φ , E_i , $R_p \pm \Delta R_p$, S_{Be} , S_O , S_C и S_{Me}

| | Ионы | | | |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Cr ⁺ | Ti ⁺ | Cu ⁺ | W ⁺ |
| Q^* | 1.71 | 1.95 | 1.7 | 2.81 |
| E_i , кэВ | 34.2 | 39 | 34 | 56 |
| Φ , см ⁻² | $1.2 \cdot 10^{17}$ | $0.5 \cdot 10^{17}$ | $1.2 \cdot 10^{17}$ | $0.4 \cdot 10^{17}$ |
| $R_p \pm \Delta R_p$, нм | 37 ± 7 | 38 ± 7 | 31 ± 6 | 36 ± 5 |
| S_{Be} , ат/ион | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 1.1 |
| S_C , ат/ион | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.5 |
| S_O , ат/ион | 0.8 | 0.7 | 0.88 | 1.6 |
| S_{Me} , ат/ион | 4.3 | 1.7 | 10.5 | 8.9 |

Результаты и их обсуждение

Спектры РОР ионов гелия от исходного и модифицированных образцов представлены на рис. 1.

Обсуждая спектры в целом, отметим, что при всех режимах осаждения покрытий, основой которых являются Cr, Ti, Cu, W, наблюдается сдвиг сигнала от бериллия в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении тонких пленок на поверхности образцов. При осаждении W сдвиг сигнала от подложки наименьший (2-3 канала). Малую толщину пленки на основе вольфрама мы объясняем тем, что при ассистировании осаждения покрытия на основе вольфрама ионами W⁺ процессы распыления протекают более интенсивно, чем при ассистировании соответствующих покрытий ионами Cu⁺, Ti⁺, Cr⁺. Этот эффект представляется вполне вероятным, так как коэффициент распыления поверхности ионами вольфрама наибольший (табл. 1). На всех экспериментальных спектрах РОР наблюдается сигнал от атомов кислорода, а так-

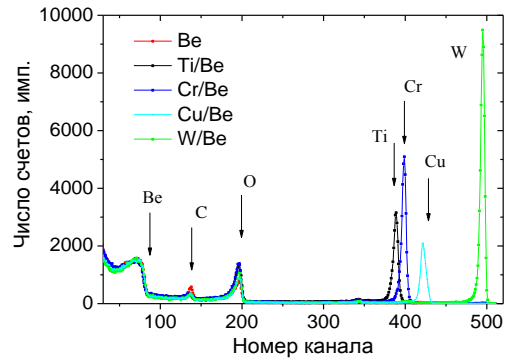


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образцов до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытий.

же углерода. Следует отметить, что сигнал от атомов углерода уменьшается по сравнению с сигналом от не модифицированного образца, а сигнал от кислорода – увеличивается.

На основе спектров РОР ионов гелия были рассчитаны слоевые концентрации элементов, входящих в состав сформированных покрытий. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Слойная концентрация элементов покрытия.

| | Слойная концентрация, см ⁻² | | | |
|-------|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Be | C | O | Me |
| Be | $1.04 \cdot 10^{18}$ | $2.0 \cdot 10^{16}$ | $5.8 \cdot 10^{16}$ | – |
| Cr/Be | $0.86 \cdot 10^{18}$ | $1.8 \cdot 10^{16}$ | $9.9 \cdot 10^{16}$ | $3.3 \cdot 10^{16}$ |
| Ti/Be | $0.90 \cdot 10^{18}$ | $1.6 \cdot 10^{16}$ | $9.6 \cdot 10^{16}$ | $2.2 \cdot 10^{16}$ |
| Cu/Be | $1.03 \cdot 10^{18}$ | $1.5 \cdot 10^{16}$ | $6.7 \cdot 10^{16}$ | $0.9 \cdot 10^{16}$ |
| W/Be | $1.04 \cdot 10^{18}$ | $0.9 \cdot 10^{16}$ | $6.3 \cdot 10^{16}$ | $0.6 \cdot 10^{16}$ |

Рассчитанные по экспериментальным спектрам РОР данные о слоевых концентрациях элементов покрытия подтверждают выводы об изменении содержания атомов углерода и кислорода в покрытии. Содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с не модифицированным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается, и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W. Содержание атомов C, O и W в образце W/Be меньше, чем в других образцах, что подтверждает вывод об более интенсивном процессе распыления поверхности формируемой структуры при ионно-ассистируемом осаждении покрытия на основе W (табл. 1).

Источниками дополнительных атомов кислорода и углерода, на наш взгляд, являются остаточные газы в вакуумной камере и летучая фракция вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. Осаждение O и C из остаточного вакуума обусловлено спецификой работы ионных источников вакуумно-электродуговой плазмы [4]. В момент прерывания электрической дуги источника, необходимой для генерации нейтральной и ионизированной фракций, происходит осаждение O и C на образцы из остаточных газов в вакуумной камере. Появление кислорода в покрытии можно также частично объяснить процессами

окисления атомов металлов в электродуговой плазме.

На основе данных POP с использованием компьютерного моделирования [5] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в бериллии после осаждения покрытия на основе хрома (рис. 2).

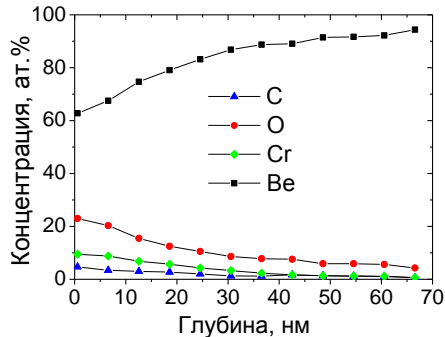


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в Cr/Be-структура.

Моделирование спектров POP показало, что на поверхности бериллия формируется покрытие толщиной ~50-60 нм, в состав осажденного покрытия входят атомы бериллия из подложки; атомы осажденного металла — хрома; а также атомы технологических примесей — углерода и кислорода.

Проникновение атомов хрома и кислород вглубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов (табл. 1). Причиной проникновения этих элементов вглубь образца может быть перемешивание в каскаде атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии. Причиной проникновения атомов углерода и бериллия в покрытие является встречная диффузия [4].

Максимум в распределении хрома расположен на поверхности. При этом наблюдается качественно подобное профилю хрома распределение кислорода с концентрацией, которая приблизительно в два с небольшим раза больше, чем концентрация хрома и соответствует соотношению $Me(Cr)O_2$. Для Ti/Be, Cu/Be и W/Be структур характерно распределение атомов металла в покрытии аналогично Cr/Be структуре, но количество металла в покрытиях меньше. Это связано с меньшими интегральными потоками ассистирующих ионов (Ti/Be, W/Be) и более интенсивными процессами распыления (Cu/Be, W/Be) (табл. 1).

Соотношение кислорода с атомами металла для Ti/Be структуры составляет три к одному, а для Cu/Be, W/Be — четыре к одному практически по всей толщине покрытия.

Заключение

Исследования методом POP ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали, что при осаждении покрытий на основе Cr, Ti, Cu, W на бериллий методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ и с интегральными потоками $(0.4-1.2) \cdot 10^{17}$ ион/см², формируются тонкопленочные структуры Me/Be толщиной 50-60 нм, содержащие атомы осажденного металла (0.5-3.3 ат. %), атомы технологических примесей C (0.8-1.8 ат. %) и O (6.3-9.9 ат. %), атомы Be из подложки.

Содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается по сравнению с немодифицированным образцом, и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W.

При формировании покрытия наблюдается проникновение атомов осаждаемых металлов и атомов кислорода в бериллий вследствие атомного перемешивания в каскадах атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии, проникновение атомов бериллия и углерода в пленку вследствие встречной диффузии, а также распыление формирующейся пленки ассистирующими ионами.

Список литературы

1. Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. С. 45-49.
2. Бельй А.В., Выблй Ю.П., Кукареко В.А. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 2. С. 233-226.
3. Фирхова Е. Б. и др. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. Т. 60. № 3. С. 84-89.
4. Бобрович О. Г., Тульев В. В. // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350-354.
5. Doolittle L. R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. V. B15. P. 227-234.
6. Sasaki J. et. al. // Surf. Coat. Technol. 1992. V. 51. P. 166-175.

ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF METAL-COATINGS ON BERILLIUM

Igor Tashlykov¹⁾, Valentin Tuliev²⁾

¹⁾Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., Minsk, 220050, Belarus, tashl@bspu.unibel.by

²⁾Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova str., Minsk, 220006, Belarus, tvv69@mail.ru

Thin films were applied on beryllium substrates on the basis of metals (Cr, Ti, Cu and W) with method of the ion-assisted deposition in vacuum. Me/Be structures were prepared using 20 kV ions irradiation during deposition on beryllium neutral fraction generated from vacuum arc plasma. Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code were applied to investigate the composition of the modified beryllium surface. Researches showed that the superficial structure is formed on beryllium by thickness ~ 50-60 nm. The covering composition includes atoms of the deposited metal (0.5-3.3 at. %), atoms of technological impurity carbon (0.8-1.8 at. %) and oxygen (6.3-9.9 at. %), atoms of beryllium from the substrate. Ion assisted deposition of metals on beryllium substrate is accompanied by radiation enhanced diffusion of metals, oxygen atoms in the substrate, out diffusion of beryllium, carbon atoms in the deposited coating and sputtering film-forming ions assists.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ В ПУЧКЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ, С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

И.М. Полетика¹⁾, М.В. Перовская¹⁾, М.А. Балушкина²⁾

¹⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
пр. Академический, 2/4, Томск, Россия, poletika@list.ru

²⁾ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
пр. Ленина, 30, Томск, Россия, baly-5228@yandex.ru

Электронно–лучевой вневакуумной наплавкой карбида вольфрама на низкоуглеродистую сталь получены слои толщиной 1,5 – 3 мм, обладающие повышенной твердостью, но низкой износостойкостью. Введение в наплавочную смесь никеля и карбида титана приводит к существенному приросту износостойкости. Наблюдаемый эффект связан со способностью никеля стабилизировать износостойкую фазу – аустенит и с выпадением множества дисперсных выделений TiC, приводящих к формированию однородной ультрадисперсной и наноструктуры.

Введение

Для восстановления и упрочнения деталей может быть использован метод электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов, разработанный ИЯФ СО РАН совместно с ИФПМ СО РАН, который характеризуется высоким качеством получаемых покрытий и простотой введения легирующих элементов. На низкоуглеродистую сталь Ст3 сначала наплавляли порошок карбида вольфрама WC, а затем смесь порошков WC, Ni и TiC. Структуру покрытий исследовали на металлографическом микроскопе “Неорфот”, фазовый состав покрытий определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре ДРОН-2М. Измеряли распределение микротвердости по глубине слоя на приборе ПМТ-3 и находили ее среднее значение в покрытии H_{μ}^{cp} . Проводили испытания на абразивную износостойкость.

Результаты исследования

После наплавки карбида вольфрама на поверхности образцов стали Ст3 образуются слои толщиной 1,5 – 3,0 мм. По данным рентгеноструктурного фазового анализа в структуре покрытий присутствует α -железо (мартенсит), незначительное количество γ -железа (аустенит), соединение Fe_3W_3C , некоторое количество карбидов WC, W_2C , $W_{23}C_6$.

В слое наплавки образуется целый спектр структур. При малых значениях удельной поверхностной энергии E структура слоя доэвтектическая, закаленная на мартенсит. С увеличением E мартенситная структура сменяется сначала мартенситно–бейнитной, а затем ферритно–мартенситной. Структура слоя определяет и его износостойкость. Появление твердых, но хрупких мартенситной и бейнитной составляющих в структуре а также выделение мягкой ферритной фазы обуславливает низкие значения износостойкости (рис. 1, кривая 1).

При введении в наплавочную смесь никеля и карбида титана в качестве модификатора износостойкость существенно возрастает в интервале энергий (5,6 – 6,8 кДж/см²) (рис. 1, кривая 2). В

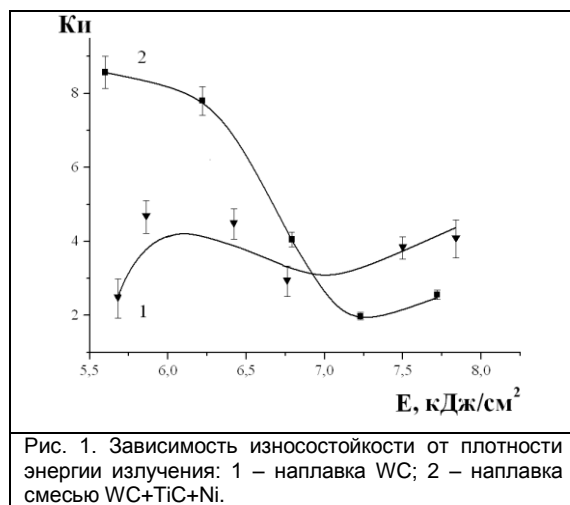


Рис. 1. Зависимость износостойкости от плотности энергии излучения: 1 – наплавка WC; 2 – наплавка смесью WC+TiC+Ni.

этом интервале энергий фиксируется значительное количество γ -железа, небольшое количество α -железа, карбид вольфрама Fe_3W_3C и карбид титана TiC. Причем, интенсивность линий γ -железа намного превышает интенсивность линий α -железа, что свидетельствует об образовании аустенитно-мартенситной структуры с большой объемной долей аустенитной фазы и малой объемной долей фазы мартенсита. Соединения никеля, как химически малоактивного элемента, не выявляются. Очевидно, весь никель находится в твердом растворе.

С увеличением плотности энергии E интенсивности линий γ -железа и карбидов вольфрама и титана на рентгенограммах уменьшается, а интенсивности линий α -железа (мартенсита) увеличивается. Это свидетельствует об уменьшении объемной доли аустенитной фазы. Наблюдаемое явление связано с увеличением толщины наплавочного слоя и с уменьшением в нем средней концентрации легирующих элементов, в том числе, и никеля, который стабилизирует аустенит. Соответственно, при больших значениях E износостойкость уменьшается (рис. 1, кривая 2).

Важной особенностью сформированных покрытий является то, что в них происходит сильное измельчение структуры. На микрофотографиях

наплавленных слоев наблюдается существенное уменьшение размера зерна (рис. 2). Это связано с тем, что при введении в наплавочную смесь в качестве модификатора карбида титана в расплавленном слое выделяется множество новых центров кристаллизации в виде дисперсных частиц TiC подобно тому, как это происходит при литье стали, куда эти частицы добавляются специально. Высокодисперсные частицы TiC, обладающие высокой температурой плавления (3180°C), первыми выпадают из расплава и не только служат множественными центрами кристаллизации, но и препятствуют росту аустенитного зерна, что обеспечивает формирование ультрадисперсной структуры (рис. 2). Кроме того, высокие скорости охлаждения при закалке в области существования твердой фазы способствуют образованию ультрадисперсного пакетного мартенсита. Все это приводит к существенному росту износостойкости.

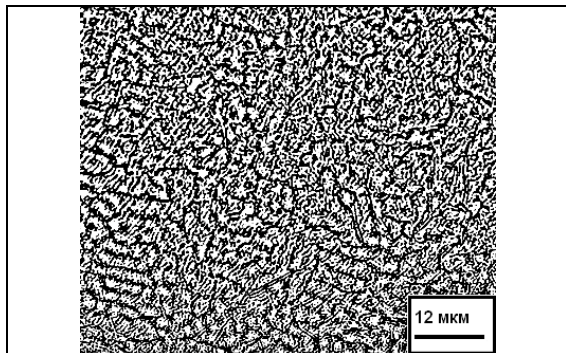


Рис. 2. Структура слоя, наплавленного смесью WC+TiC+Ni при $E=5,68 \text{ кДж/см}^2$.

Более подробные исследования структуры были проведены методом электронной микроскопии тонких фольг. В структуре исследуемого слоя выявляются крупные включения карбидов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и WC с размерами от 0.1 до 1 мкм. В основе слоя присутствуют аустенит и мартенсит пакетной и пластинчатой морфологии, которые при увеличении энергии E частично заменяются структурами отпуска. По границам зерен мартенсита в этом случае располагаются частицы цементита. На отдельных участках слоя, в основном, вблизи стыков границ кристаллов пластичного мартенсита или пакетов кристаллов мартенсита наблюда-

ется формирование островков наноструктуры (рис. 3).

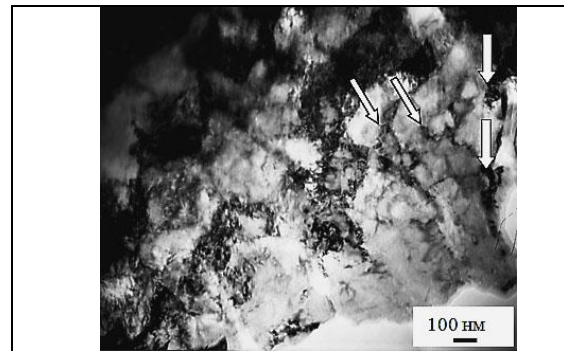


Рис. 3. Участок наноструктуры с частицами карбида титана по границам нанозерен, стрелками указаны частицы TiC.

Проведенные электронномикроскопические исследования позволили подробно рассмотреть механизм измельчения структуры. Причиной образования дисперсной зеренной и нанозеренной структуры является выделение мельчайших карбидов титана TiC, которые служат центрами кристаллизации и обнаруживаются на границах зерен и нанозерен (рис. 3). Размеры частиц карбидов, расположенных на границах зерен, составляют 0.10–0.15 мкм, размеры частиц на границах нанозерен изменяются в пределах 20–40 нм. Частицы карбида TiC выделяются и на отдельных дислокациях, их размеры меняются в пределах 10–15 нм.

Закключение

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что при вневакуумной электронно-лучевой наплавке на низкоуглеродистую сталь введение в наплавочную смесь, наряду с карбидом вольфрама, никеля и карбида титана приводит к существенному приросту износостойкости. Наблюдаемый эффект связан со способностью никеля стабилизировать износостойкую фазу – аустенит в основе слоя и с модифицирующим действием карбида титана, выражающемся в формировании ультрадисперсной, а на отдельных участках и нанозеренной структуры.

WEAR RESISTANCE INCREASE OF THE MODIFIED COATINGS, DEPOSITED IN THE BEAM OF RELATIVISTIC ELECTRONS

I.M. Poletika¹⁾, M.V. Provskaya¹⁾, M.A. Balushkina²⁾

¹⁾Institute of Strength Physics and Material Science, Akademicheskoy avenue 2/4, Tomsk, Russia, poletika@list.ru

²⁾National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Avenue, 30, Tomsk, Russia, baly-5228@yandex.ru

The 1.5–3 mm thickness coatings have been obtained by vacuum – free electron beam cladding of tungsten carbide on low – carbon steel substrate. The coatings have an increased hardness but low wear resistance. Adding both nickel and titanium carbide to the tungsten carbide results in essentially improving the wear resistance of the coatings due to austenite–promoting effect of nickel and precipitation of fine TiC particles resulting in the formation of the final and nanograin structure. In the layer of weld one can find 30–100 nm grain – size structures.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ИЗ ТИТАНА ОСАЖДЕНИЕМ ХРОМА ИЗ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО И ВАКУУМНОГО РАЗРЯДОВ

В.В. Поплавский¹⁾, А.В. Дорожко¹⁾, В.Г. Матыс¹⁾, И.П. Смягликов²⁾, С.О. Селифанов²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Беларусь, vasily.poplav@tut.by

²⁾Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
ул. Купревича, 10, Минск, 220141, Беларусь, ips.imaf@gmail.com

Исследована возможность получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов топливных элементов с применением вакуумного осаждения хрома. В топливных элементах прямого окисления метанола и этанола в качестве электролита используется ионообменная мембрана Nafion, которая представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий сульфогруппы. В условиях работы топливного элемента поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвергаются электрохимической коррозии вследствие агрессивности среды, содержащей анионы SO_4^- и F^- . Хромсодержащие слои на образцах титана и токовых коллекторах, изготовленных из него, сформированы двумя методами осаждения: ионно-плазменным и ионно-ассистируемым. Ионно-плазменное формирование покрытий проведено осаждением из катодно-дуговой эрозионной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде реакционно-способных газов. Формирование поверхностных слоев с применением технологии ионно-ассистируемого осаждения осуществлялось осаждением хрома, а также хрома и олова из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ($U = 10$ кВ) ионы осаждаемого металла. Исследованы микроструктура, состав и коррозионные свойства формируемых слоев.

Введение

Вакуумно-плазменные методы осаждения металлов обеспечивают возможность формирования на поверхности функциональных материалов покрытий, обладающих высокой адгезионной прочностью и набором требуемых механических либо физико-химических свойств, и находят разнообразные применения. Представляется целесообразным формирование как каталитически активных [1], так и коррозионно-устойчивых защитных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики, в частности топливных элементов – перспективных источников тока, в которых химическая энергия, получаемая при окислении топлива, превращается непосредственно в электроэнергию.

Перспективными являются низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом, принцип действия которых основан на электрохимическом окислении водорода, метанола и этанола. Применение органических топлив вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива. Основными компонентами низкотемпературного топливного элемента являются [2] токовые коллекторы – электроды с каналами для подачи топлива в анодное пространство и окислителя в катодное и мембранно-электродный блок, состоящий из полимерного мембранного электролита и контактирующих с ним каталитических и диффузионных слоев. Через диффузионные слои из углеродных материалов с развитой поверхностью осуществляются подвод к мембранному электролиту топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимической реакции. В качестве электролита взята мембрана Nafion® N 115, материал которой представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные обеспечивать катионную проводимость [3].

В условиях работы топливного элемента рабочие поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвержены электрохимической коррозии вследствие достаточно высокой агрессивности среды, содержащей анионы SO_4^- и F^- .

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов из титана с применением вакуумно-плазменного осаждения хрома.

Методика и объекты исследования

Хромсодержащие слои на образцах титана VT1-0 и токовых коллекторах, изготовленных из него, получены двумя методами вакуумного осаждения – ионно-плазменным и ионно-ассистируемым.

Формирование поверхностных слоев с применением технологии ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – ion-beam assisted deposition) осуществлялось осаждением хрома, а также хрома и олова из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла. Предварительная подготовка подложек включала химическое травление в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей HF 40% и азотной кислоты с концентрацией 56% при объемном соотношении указанных растворов $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$.

Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществлялось на экспериментальной установке из нейтральной фракции пара и ионизированной фракции плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника, соответственно, при давлении в рабочей камере $\sim 10^{-2}$ Па. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. В качестве

ве источника ускоряющего напряжения использован высоковольтный блок питания SH-0105/–20 kV.

Ионно-плазменное формирование покрытий проводилось с применением установки УРМ3.279.070 осаждением из катодно-дуговой эрозийной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде азота – для получения покрытий из нитрида хрома и углекислого газа – для получения покрытий из оксикарида хрома. Подложки подвергались химическому травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей HF 40% и азотной кислоты с концентрацией 56% при объемном соотношении указанных растворов HF : HNO₃ = 3 : 1. Последующая очистка подложек проводилась в ультразвуковой ванне в растворе технического моющего средства Деталан 20А, в деионизованной воде и в изопропиловом спирте при мощности ультразвуковых излучателей 180 Вт. После загрузки подложек рабочая камера установки вакуумировалась до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем поверхность подложек подвергалась очистке ионами аргона при давлении $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ Па и подаче на них отрицательного потенциала смещения ~ 1000 В. После ионной обработки на подложки наносился подслои хрома при силе тока дуги 75 А и напряжении смещения -100 В. Затем в атмосфере азота либо углекислого газа при заданных значениях давления газа, силы тока дуги и напряжения смещения на подложках формировалось покрытие нитрида либо оксикарида хрома. Толщина покрытий составила ~ 2 мкм.

Микроструктура и состав получаемых слоев анализировались методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением микроскопа LEO 1455 VP и кремний-дрейфового спектрометра AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Энергия электронов, сканирующих исследуемую поверхность, составляла при этом 20 кэВ.

Испытания покрытий на коррозионную устойчивость проведены электрохимическим методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве коррозионной среды использовался раствор $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6}\text{M HF}$. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод (Ag/AgCl), противэлектродом – платиновая проволока. Измерения проводились при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ с использованием потенциостата IPC Pro MF с программным обеспечением IPC2000. Для поддержания рабочей температуры использовался жидкостный термостат U2. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с . Условия коррозионных испытаний (состав раствора и температура) обусловлены целью формирования покрытий и моделируют условия работы токовых коллекторов топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом в виде ионообменной мембраны Nafion.

Результаты эксперимента

Электронно-микроскопические исследования показывают, что микроструктура покрытий, получаемых ионно-плазменным осаждением, зависит от состава и существенно различается для нит-

ридных (рис. 1а) и оксикаридных (рис. 1б) слоев. Морфология слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением хрома из плазмы вакуумного дугового разряда, воспроизводит микроструктуру самой подложки (рис. 1в). В слоях, полученных ионно-ассистируемым осаждением хрома и олова, преобладают капли осажденного легкоплавкого металла.

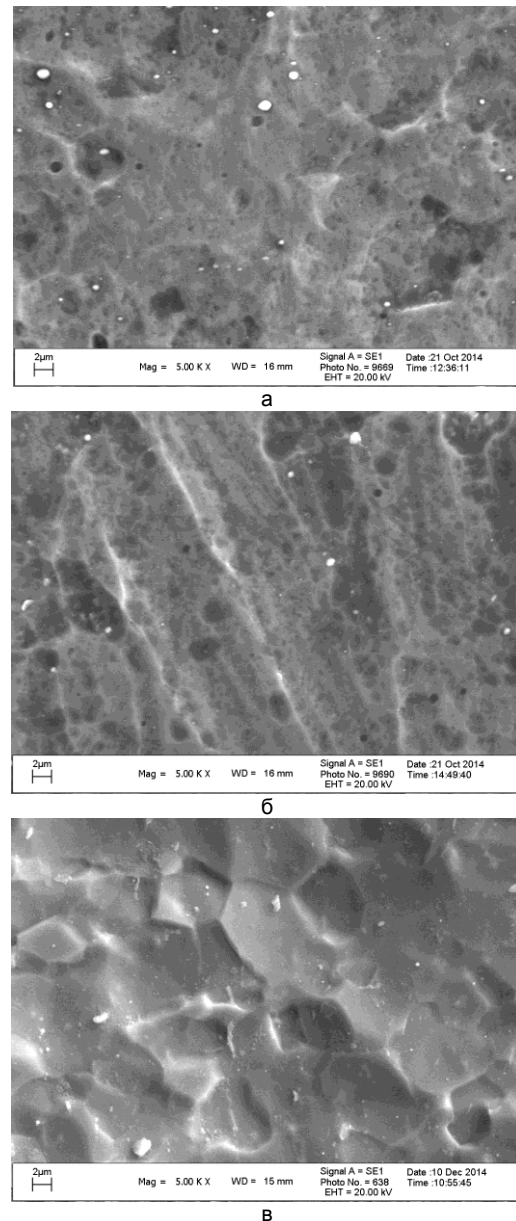


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки слоев, сформированных на титане ионно-плазменным осаждением нитрида хрома (а), оксикарида хрома (б), и ионно-ассистируемым осаждением хрома (в).

Электронно-зондовый микроанализ элементного состава поверхности образцов обнаруживает содержание в анализируемом слое атомов осажденных элементов и титановой подложки, а также примесей кислорода и углерода. Так, в покрытии, полученном ионно-плазменным осаждением оксикарида хрома, содержится примерно 25 мас.% Ti, 35 мас.% Cr, 12 мас.% C, 28 мас.% O.

В слое, сформированном одновременным ионно-ассистируемым осаждением хрома и олова, преобладает содержание олова (54 мас.%) и титана (40 мас.%); содержание хрома составляет около 1 мас.%. В слое, полученном ионно-ассистируемым осаждением хрома, его содержание также около 1 мас.%; содержание Ti ~64 мас.%, С – ~7 мас.%, О – ~16 мас.%.

Результаты коррозионных испытаний исследуемых материалов представлены в виде поляризационных кривых на рис. 2 и в таблице.

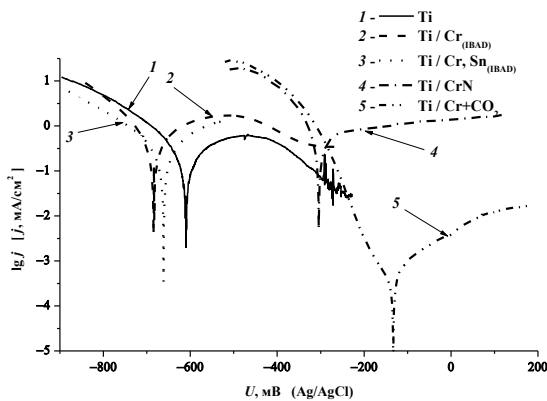


Рис. 2. Поляризационные кривые исследуемых образцов титана в растворе 1M H₂SO₄ + 2·10⁻⁶M HF.

Таблица. Значения коррозионных потенциалов и плотности токов коррозии исследуемых материалов в растворе 1M H₂SO₄ + 2·10⁻⁶M HF.

| Материал | $U_{кор}$, мВ | $j_{кор}$, mA/cm ² |
|-------------------------------|----------------|--------------------------------|
| Ti | -610 | 0.470 |
| Ti / CrN | -320 | 0.350 |
| Ti / Cr+CO ₂ | -170 | 0.001 |
| Ti / Cr _(IBAD) | -690 | 0.470 |
| Ti / Cr, Sn _(IBAD) | -660 | 0.460 |

Основной величиной, характеризующей скорость коррозионного процесса и устойчивость материала к электрохимической коррозии, является плотность тока коррозии $j_{кор}$. В таблице приведены средние значения плотностей токов коррозии, полученные при обработке результатов трех последова-

тельных циклов поляризационных измерений для каждого образца. Потенциал коррозии $U_{кор}$ представляет собой некоторый компромиссный потенциал, находящийся между значениями потенциала реакции разряда-ионизации водорода и потенциала реакции разряда-ионизации материала самого электрода и зависит от состава поверхности.

Ионно-ассистируемое осаждение металлов (образцы Ti/Cr_(IBAD) и Ti/Cr, Sn_(IBAD)) не приводит к повышению коррозионной устойчивости, что может быть обусловлено низким содержанием хрома и малой толщиной получаемых слоев. Значительное (более чем на два порядка) снижение плотности тока коррозии имеет место для титана с покрытием, сформированным ионно-плазменным осаждением оксида хрома.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения вакуумно-плазменных методов осаждения покрытий для повышения коррозионной устойчивости изделий из титана при их эксплуатации в сильно агрессивной фторсодержащей среде при температуре 70–80°C, и, в частности, токовых коллекторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

Ионно-ассистируемое осаждение металлов из плазмы вакуумного дугового разряда обеспечивает формирование наноразмерных многокомпонентных слоев [1] и отличается одностадийностью. Осаждение из плазмы газового разряда позволяет получать покрытия толщиной в несколько микрометров, что должно положительно сказываться на ресурсе при эксплуатации токовых коллекторов с такими покрытиями.

Список литературы

1. Poplavsky V.V., Mishchenko T.S., Matys V.G. // Technical Physics. 2010. 55. P. 296.
2. Basu S. // Fuel cell systems [Electronic resource]. 2013. Mode of access: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf>.
3. DuPont™ Nafion® [Electronic resource]. 2014. Mode of access: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/dfc301.pdf.

FORMATION OF PROTECTIVE LAYERS ON THE TITANIUM CURRENT COLLECTOR SURFACES BY THE USE OF CHROMIUM DEPOSITION FROM GAS AND VACUUM DISCHARGE PLASMAS

V. Poplavsky¹, A. Dorozhko¹, V. Matys¹, I. Smyaglikov², S. Selifanov²

^{1vasily.poplav@tut.by}

^{2ips.imaf@gmail.com}

The present work investigates the availability of obtaining protective layers on the surface of titanium current collectors of fuel cells (DMFC and DEFC) using the technique of vacuum deposition of chromium. In the fuel cells proton exchange Nafion membrane electrolyte is applied. Nafion represents fluorocarbon polymer, which contains sulfonic acid groups. In the fuel cell operating conditions working surfaces of current collectors contacting with membrane electrode assembly are subject to electrochemical corrosion as a result of corrosion activity of the medium containing SO₄⁻ and F⁻ anions. Chromium containing coatings onto titanium samples and titanium current collectors have been obtained by two methods, that is by ion-plasma sprayed and ion-beam assisted deposition (IBAD) from vacuum arc discharge plasma. Ion plasma deposition coating formation was carried out by arc erosion of the cathode plasma generated with a cathode arc source of chromium in an environment of reactive gas: nitrogen – to obtain a coating of chromium nitride, and carbon-oxygen-containing gas – for producing coatings of chromium oxycarbide. IBAD formation of surface layers was carried out by precipitation of chromium as well as chromium and tin alternately from vacuum arc discharge plasma. The deposition was performed in the mode using accelerated ions at the voltage of 10 kV of the deposited metal as assistance to the deposition process. Composition and stability of the obtained layers to galvanic corrosion has investigated.

НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ

В.Д. Сарычев, С.А. Невский, В.Е. Громов
 Сибирский государственный индустриальный университет,
 ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007, Россия,
 sarychev_vd@mail.ru, nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru, gromov@physics.sibsiu.ru

Проведен анализ напряженно-деформированного состояния материалов с упрочненным слоем, полученным при воздействии концентрированных потоков энергии, с использованием матричных алгоритмов теории упругости при контактно нагружении. Получены зависимости нормальных и касательных напряжений от продольных размеров образца в переходной зоне между упрочненным слоем и матрицей. Установлено, что по мере увеличения жесткости слоя происходит увеличение максимальных значений нормальных и касательных напряжений.

Введение

В последнее время предложено большое число методов и способов упрочнения поверхности. Среди их многообразия можно выделить различные способы электровзрывного легирования и нанесения покрытий [1, 2], электронно-пучковую обработку [3, 4] и др. Эти методы приводят к формированию градиентной наноразмерной структуры и, соответственно, повышению механических свойств. Так, в работе [5] показано, что электронно-пучковая обработка приводит к увеличению усталостного ресурса рельсовой стали в 2.5 раза. Причина этого увеличения заключается в формировании игольчатого профиля границы раздела между зоной оплавления и термического влияния, которая приводит к диспергированию концентраторов напряжений, а также в формировании наноразмерного мартенсита. В работе [2] установлено, что нанесение покрытий на различные материалы электровзрывным методом приводит к увеличению их износостойкости и стойкости к электрической эрозии.

Исследование влияния электронных пучков на структуру и механические свойства литейных алюминиевых сплавов [6] показало, что они приводят к измельчению пластин кремния и, соответственно, повышению микротвердости поверхностных слоев. Отметим также, что градиентная структура может образовываться в ходе длительной эксплуатации, например, рельсов [7, 8]. В работе [9] показано, что воздействие электростатических полей на металл также приводит к упрочнению поверхности и повышению предела текучести. В [10] показано, что эти поля увеличивают скорость релаксации напряжений.

Таким образом, важным достижением технологии поверхностного упрочнения является создание твердого и износостойкого поверхностного слоя в сочетании с мягкой пластичной матрицей, способной перераспределять внешние напряжения изделий, работающих в тяжело нагруженных условиях, и значительно продлевать срок их службы. Однако в некоторых случаях указанная градиентная структура может приводить к разупрочнению и аварийным ситуациям, требующего отдельного детального изучения. Поэтому возникает необходимость разработки теоретических моделей поведения материала с упрочненным слоем при внешних механических воздействиях, но их создание находится в стадии развития. В

этом направлении интенсивно развиваются градиентная теория упругости [11, 12], физическая мезомеханика [13]. Градиентная теория упругости основывается на введении в закон Гука дополнительных членов [12], однако константы, стоящие при них, чаще всего являются подгоночными и не имеют явного физического смысла. Отметим также работы [14-16] по контактными задачам теории упругости неоднородных сред, в которых излагается асимптотические методы решения таких задач, позволяющие получать решения для тонких и толстых относительно мягких слоев. Особенностью этих задач является приближенное удовлетворение условиям равновесия внутри слоя и точное удовлетворение смешанным граничным условиям. Решение таких задач сводится к интегральным уравнениям, требующим развития специфических методов решения, на которые в основном направлены усилия исследователей. При этом расчеты зависимостей полей напряжений в расчетной области носят иллюстративный характер, и нет анализа особенностей их распределений, а основной упор делается на расчетах ширины и глубины зоны контакта и характера распределений контактных напряжений.

В этой связи целью настоящей работы является описание механического поведения материалов с упрочненными слоями в условиях контактного нагружения. Для этого воспользуемся подходом, предложенным в [17] и развитым в работах [18, 19]. Согласно этому подходу, связь между граничными величинами напряжений и смещений в слоях осуществляется с помощью матриц перехода.

Постановка задачи

Рассмотрим краевую задачу о равновесии упругого слоя толщиной $2h$, находящегося в условиях плоской деформации. Пусть нормальное сечение слоя будет полоса, занимающая область $-\infty < x < \infty$, $-h \leq y \leq h$. При решении подобных задач может быть использовано интегральное преобразование Фурье по переменной, пробегаящей бесконечный интервал (в данном случае по x). Уравнения движения в перемещениях (уравнения Ламе) имеют вид [16]:

$$\Delta u + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta v + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0$$

где $\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}$; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. Запишем выра-

жения для деформации и напряжений: $\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}$;

$\varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}$; $\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$. Обобщенный закон Гука

имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{2G}{1-2\nu} [(1-\nu)\varepsilon_x + \nu\varepsilon_y] \\ \sigma_y &= \frac{2G}{1-2\nu} [(1-\nu)\varepsilon_y + \nu\varepsilon_x] \\ \tau &= G\gamma_{xy} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь u и v – перемещения соответственно по осям x и y , G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона. Будем считать, что на границах полосы $y = \pm h$ заданы усилия, тогда граничные условия принимают вид:

$$\begin{aligned} \sigma_y(x, h) = \sigma_1(x), \sigma_y(x, -h) = \sigma_2(x), \\ \tau(x, h) = \tau_1(x), \tau(x, -h) = \tau_2(x). \end{aligned} \quad (3)$$

Система уравнений для образов Фурье

Применяя к (1) и (2) преобразование Фурье по координате x , получим:

$$\begin{aligned} (1-2\nu)U'' - 2(1-\nu)\alpha^2 U - i\alpha V' &= 0 \\ 2(1-\nu)V'' - (1-2\nu)\alpha^2 V - i\alpha U' &= 0 \\ \sum_y &= \frac{2G}{(1-2\nu)} [(1-\nu)V' - i\nu\alpha U] \\ T &= G(U' - i\alpha V) \end{aligned} \quad (4)$$

где U , V , \sum_x , \sum_y , T – образы Фурье смещений и напряжений соответственно. Решение этой системы для первого и второго слоев приводит к системе линейных алгебраических уравнений, которая в матричной форме имеет вид:

$$f_n = G_n \cdot f_{n+1} \quad (5)$$

где G_n матрица перехода между слоями,

$$f_n = \begin{bmatrix} U_n \\ V_n \\ \sum_n \\ T_n \end{bmatrix}, \quad f_{n+1} = \begin{bmatrix} U_{n+1} \\ V_{n+1} \\ \sum_{n+1} \\ T_{n+1} \end{bmatrix}.$$

Расчет напряженно-деформированного состояния при контактом нагружении

Применим аппарат матриц перехода к решению задачи распределения напряжений в материале на границе упрочненный слой/подложка. Считаем, что величина прогиба зависит от действующей нагрузки, то есть реализуются условия Винклера. В этом случае смещения V при $y=0$ пропорциональны σ_y :

$$V(0, x) = k_v \sigma_y(0, x) \quad (10)$$

где k – константа Винклера. При реализации этих условий, как правило, касательные напряжения отсутствуют, т.е. $\sigma_{xy}(0, x) = 0$. Будем считать, что

толщина первого слоя много меньше толщины второго слоя, тогда поставленная задача сводится к задаче на полубесконечном основании. Результаты расчета представлены на рисунках 1 и 2.

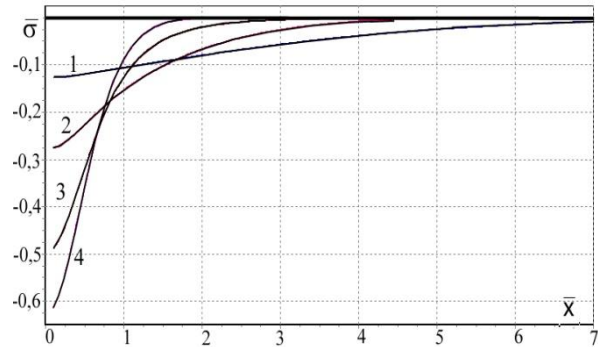


Рис. 1. Распределение безразмерных нормальных напряжений вдоль линии раздела сред в зависимости от безразмерной продольной координаты.

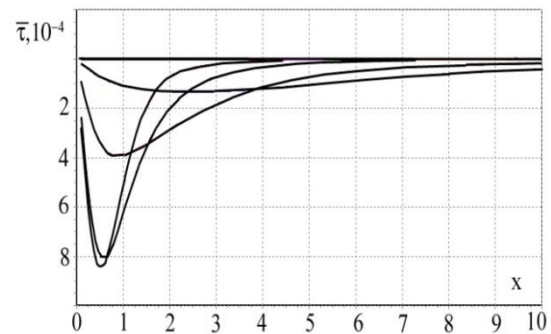


Рис. 2. Распределение безразмерных касательных напряжений вдоль линии раздела сред в зависимости от безразмерной продольной координаты.

Из представленных данных следует, что наибольшие по модулю нормальные напряжения достигают на оси симметрии и по мере уменьшения жесткости слоя, т.е. уменьшения B , увеличиваются для всех значений s . Более жесткие слои не приводят к резким пикам напряжений (кривые 1, 2 на рис. 1) и нагрузка распределяется по большей площади и меньшим значением в центре. В этом случае проявляется благоприятная роль более жесткого поверхностного слоя как распределителя нормальных сжимающих напряжений, уменьшающих их максимум. Анализ касательных напряжений (рис. 2) показывает, что при всех параметрах ширины нагрузки имеет место максимум модуля касательного напряжения. Он достигает наибольшего значения для $B=1$ (рис. 2, табл. 1). При дальнейшем увеличении параметра s он перестает быть ярко выраженным и меняет свое положение относительно кривых, соответствующих другим параметрам B . Возникновение этого эффекта обусловлено наличием острых пиков касательных напряжений. При дальнейшем увеличении параметра s пик становится пологим, эффект пробки исчезает, а значение максимума принимает промежуточное положение между $B > 1$ и $B < 1$. В отличие от распределения нормальных напряжений распределения касательных напряжений ведут себя сложным образом, меняя

своё положение друг относительно друга в зависимости от параметров c и B , меняя тем самым свою ведущую роль в напряженном состоянии. Следовательно, можно сделать вывод, что при малой ширине нагрузки в материале выгодно создавать градиентную структуру с жестким верхним слоем, при этом однородный слой может оказаться неблагоприятным.

Таблица 1. Максимальные значения касательных напряжений в зоне сопряжения слоев.

| c/B | Касательное напряжение | | | |
|-------|------------------------|---------|---------|----------|
| | 100 | 10 | 1 | 0,01 |
| 0.1 | -0.0007 | -0.0002 | -0.0004 | -0.00042 |
| 1 | -0.0067 | -0.0165 | -0.0248 | -0.0214 |
| 2 | -0.025 | -0.0490 | -0.052 | -0.0369 |
| 5 | -0.112 | -0.130 | -0.0882 | -0.051 |
| 7 | -0.169 | -0.168 | -0.0984 | -0.0535 |
| 10 | -0.249 | -0.214 | -0.107 | -0.051 |

Список литературы

1. Granovskii A.Yu., Sarychev V.D., Gromov V.E. // Technical Physics. 2013. V. 58. № 10. P. 1544.
2. Budovskikh E.A., Gromov V.E., Romanov D.A. // Doklady Physics - 2013. - Volume 58. - Issue 3. - P. 82.
3. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Гришунин В.А., Тересов А.Д., Коновалов С.В. // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16. № 2. С. 47.
4. Углов В.В., Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Петухов Ю.А., Калинин А.В., Тересов А.Д. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 3. С. 57.
5. Grishunin V.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Teresov A.D., Kononov S.V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V. 7. № 5. P. 990-995.
6. Черенда Н.Н., Иванов Ю.Ф., Бибик Н.В., Углов В.В., Петрикова Е.А., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М.

// Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 4. С. 50.

7. Lojkowski W., Millman Y., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Djahanbakhsh M., Burkle G., Fecht H.-J. // Materials Science and Engineering. A. 2001. V. 303. P. 209.
8. Mohammadzadeh S., Sharavi M., Keshavarzian H. // Engineering Failure Analysis. 2013. V. 29. P. 132.
9. Троицкий О.А., Баранов Ю.В., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические основы и технологии обработки современных материалов (теория, технология, структура и свойства): в 2 т. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. Т. 1. 590 с.
10. Nevskii S.A., Kononov S.V., Gromov V.E. // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2011. V. 56. № 6. P. 877-880.
11. Samuel Forest, Elias C. Aifantis. // International Journal of Solids and Structures. 2010. V. 47. P. 3367.
12. Zhang N.H., Meng W.L., Aifantis E.C. // Composite Structures. 2011. V. 93. P. 3130.
13. Panin V.E., Moiseenko D.D., Panin S.V., Maksimov P.V., Goryacheva I.G., Cheng C.H. // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2014. V. 55. № 2, P. 318.
14. Александров В.М., Пожарский Д.А. Неклассические пространственные задачи механики контактных взаимодействий упругих тел. М.: Факториал, 1998. 288 с.
15. Александров В.М., Чебаков М.И. Аналитические методы в контактных задачах теории упругости. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
16. Александров В.М., Мхитарян С.М. Контактные задачи с тонкими покрытиями и прослойками. М.: Наука. Главная ред. ф.-м. лит.-ры, 1987. 488 с.
17. Шевляков Ю.А. Матричные алгоритмы в теории упругости неоднородных сред. Киев: Одесса: Вища школа, 1977. 216 с.
18. Молотков Л.А. Матричный метод в теории распространения волн в слоистых упругих и жидких средах. М.: Наука, 1984. 204 с.
19. Сарычев В.Д., Бердышев В.А., Петров В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1998. № 4. С. 17-20.

THE STRESS-STRAIN STATE OF THE MATERIAL WITH GRADIENT STRUCTURE

V.D. Sarychev, S.A. Nevskii, V.E. Gromov

Siberian State University of Industry,

Kirov Street 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

sarychev_vd@mail.ru, nevskiy_sa@physics.sibsiu.ru, gromov@physics.sibsiu.ru

The analysis of the stress-strain state of a material with a hardened layer obtained when exposed to concentrated energy fluxes using matrix algorithms, theory of elasticity by contact loading. The dependences of the normal and tangential stresses from the longitudinal dimensions of the sample in the transition zone between the hardened layer and the matrix. It was found that increasing the stiffness of the layer increases the maximum values of normal and tangential stresses.

Триботехнические свойства многослойных наноструктурированных ионно-плазменных покрытий

Е.О. Тлеукиенов¹⁾, С.В. Плотников¹⁾, Н.К. Ердубаева¹⁾, А.Д. Погребняк²⁾

¹⁾ВКГУ им. Д. Серикбаева, 070004, Усть-Каменогорск, Казахстан, erick_090@mail.ru

²⁾Сумский государственный университет, 40000, Суммы, Украина, alexr@i.ua

Проведено исследование влияния толщины нанослоев TiN и ZrN на механические и триботехнические свойства вакуумно-дуговых нитридных покрытий системы TiN/ZrN. Покрытия обладают хорошей износостойкостью, величина износа составляет $(1.3-1.5) \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$. Наибольшая твердость (27.2 ГПа) достигнута в нитридных покрытиях, осажденных вакуумно-дуговым испарением, при толщине слоев TiN/ZrN - 39 нм, при толщине ZrN - 20 нм, а TiN - 19 нм.

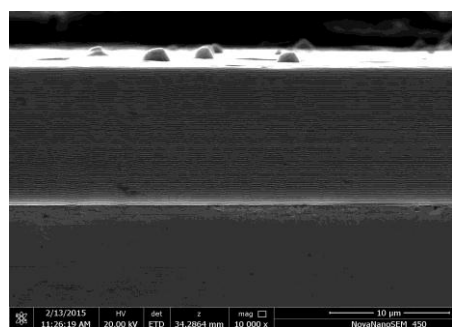
Введение

Одним из путей улучшения свойств покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких соединений является создание многослойных многофункциональных покрытий, которые могут использоваться для увеличения работоспособности режущего инструмента, работающего при высоких скоростях (температурах) резания, повышения надежности узлов трения [1]. Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о перспективности применения многослойных покрытий, в котором слои, состоящие из нитридов тугоплавких материалов, имеют толщину порядка 20-30 нм. Покрытия, состоящие из двух периодически повторяющихся слоев нитридов твердых тугоплавких металлов, обладают высокой твердостью, т.к. чередующиеся поля напряжений в этих слоях препятствуют движению дислокаций. В работе исследованы механические и триботехнические характеристики многослойных покрытий TiN/ZrN с различными по толщине нанослоями TiN и ZrN [2-7].

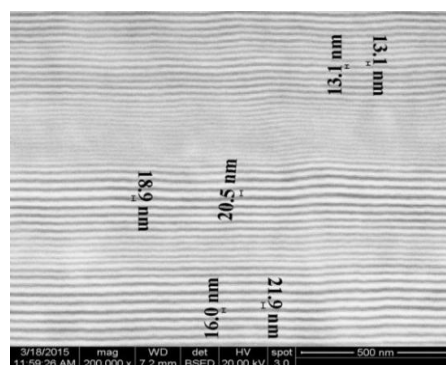
Экспериментальная часть

Покрытия получали вакуумно-дуговым методом из двух испарителей, один из которых содержал титан марки ВТ-1-00, второй – цирконий, полученный методом ЭЛП. В качестве подложек для напыления покрытий были выбраны образцы размером (15x15x2.5 мм) из стали 12Х18Н9Т ($R_a = 0,09 \text{ мкм}$). Было нанесено три серии покрытий: 1 серия - пара слоев TiN/ZrN имела толщину 39 нм при толщине ZrN – 20 нм и TiN-19 нм (общая толщина покрытия составила 19 мкм); 2 серия - TiN/ZrN – 71 нм при толщине ZrN – 36 нм и TiN – 35 нм (общая толщина покрытия 11 мкм); 3 серия - TiN/ZrN – 305 нм при толщине ZrN 124 нм и TiN - 81 нм (общая толщина покрытия ~ 13 мкм). Морфология поверхности, фрактограммы излома, дорожки трения исследовались на растровом электронном микроскопе FEI NovaNanoSEM 450. Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K α . Трибологические испытания проводились на воздухе по схеме «шарик-диск». В качестве машины трения использовался «Tribometer» (CSM Instruments). Покрытия осаждались на поверхность полированных цилиндрических образцов ($R_a = 0.088 \text{ мкм}$), изготовленных из стали 45 (диаметр 42 мм, высота 5 мм). В ка-

честве контртела использовался шарик диаметром 6.0 мм, изготовленный из спеченного сертифицированного материала - Al₂O₃. Нагрузка составляла 6.0 Н, скорость скольжения - 10 см/с. Испытания соответствуют международным стандартам ASTM G99-959, DIN50324 и ISO 20808. Твердость покрытий измеряли с помощью твердомера модели ДМ-8 по методу микро-Виккерса, при нагрузке на индентор 0,1 Н. Твердость покрытий составила: для 1 серии Н = 27.2 ГПа; для 2 серии Н = 27 ГПа; для 3 серии Н = 26.7 ГПа. На рис. 1 представлено электронно-микроскопическое изображение покрытия 1 серии.



а)



б)

Рис. 1. Изображение общего вида сечения многослойного покрытия TiN/ZrN: а - при увеличении $\times 10\,000$; б - при увеличении $\times 100\,000$.

Рентгенофазовый анализ свидетельствует, что в многослойном покрытии TiN/ZrN формируется двухфазное состояние с развитием преимущественной ориентации с осью [111], перпенди-

кулярной плоскости роста, как в слоях TiN, так и в слоях ZrN.

Результаты трибологических испытаний покрытий TiN/ZrN с различным соотношением толщин слоев TiN и ZrN при комнатной температуре приведены в таблице 1.

Таблица 1. Трибологические характеристики покрытий TiN/ZrN

| Соотношение слоев в сериях покрытий TiN/ZrN, нм | Коэффициент трения | | Фактор износа, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ | |
|---|--------------------|----------------|---|--|
| | начало | при испытаниях | контртело ($\times 10^{-6}$) | образцы с покрытием ($\times 10^{-5}$) |
| 1 серия, 19/20 | 0.59 | 1.0 | 2.2 | 1.4 |
| 2 серия, 35/36 | 0.62 | 1.2 | 2.0 | 1.5 |
| 3 серия, 81/124 | 0.62 | 1.1 | 1.9 | 1.3 |

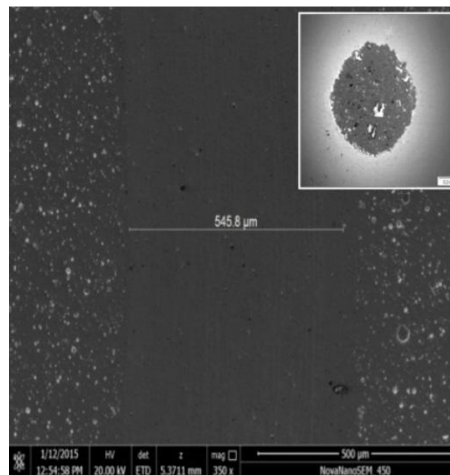
Покрытия обладают высоким коэффициентом трения в паре с шариком из Al_2O_3 . Профиль износа и вид сверху дорожки трения на поверхности покрытия представлен на рис. 2.

Заключение

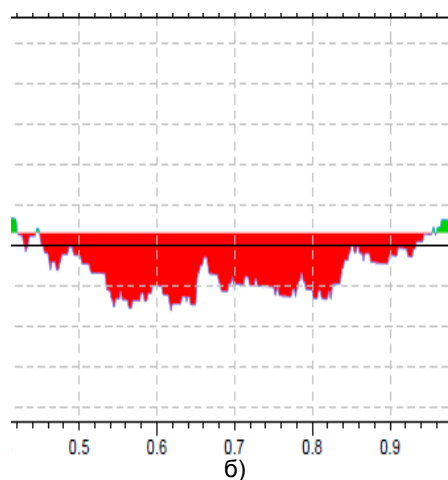
Все покрытия обладают хорошей износостойкостью, величина износа составляет $(1.3-1.5) \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$. Износ контртела невысокий и варьировался в интервале $(1.9-2.2) \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$. В процессе испытания не происходит скалывания, растрескивания и отслоения покрытий, они обладают хорошей адгезией к подложке. В ходе абразивного износа материал покрытий пластически деформируется, наблюдаемая картина износа характерна для мягких металлов.

Список литературы

1. Pogrebnjak A.D., Pshyk A.V., Beresnev V.M., Zholybekov B.R. Protection of specimens against friction and wear using titanium-based multicomponent nanocomposite coatings: A review // J. of Friction and Wear. 2014. V. 35. № 1. P. 55-66.



а)



б)

Рис. 2. Изображение дорожки трения покрытия TiN/ZrN (1 серия): а - общий вид дорожки трения; б - профиль износа покрытия.

2. Gotoh Y., Nagao M., Ura T., Tsuji H., Ishikawa J. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. 1999. № B 148. P. 925.
3. Selinder T.I., Miller D.J., Gray K.E. // Vacuu. 1995. № 46. P. 1401.
4. Makino Y., Saito K., Murakami Y., Asami K. // Solid State phenomena. 2007. № 127. P. 195.
5. Barshilla H.C., Deepthi B., Rajam K.S., Mater J. // Res. 2008. № 23. 1258.
6. Franz R., Lechthaler M., Polzer C., Mitterer C. // Surf. Coat. Technol. 2010. № 204. 2447.
7. Holec D., Franz R., Mayrhofer P.H., Mitterer C. // J. Phys. 2010. № D 41. P. 145403.

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MULTILAYER ION-PLASMA COATINGS

Y.O. Tleukenov¹), S.V. Plotnikov¹), N.K. Erdybaeva¹), A.D. Pogrebnjak²)

¹) D. Serikbayev EKSTU, 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, erick_090@mail.ru

²) Sumy state university, 40000, Sumy, Ukraine, alexp@i.ua

The influence of TiN and ZrN nanolayers thickness on the mechanical and tribological properties of the vacuum-arc nitride coating of TiN/ZrN system was studied. The coatings have good wear resistance, the wear resistance value amounts $(1.3-1.5) \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$. Maximum hardness (27.2 GPa) was achieved in nitride coatings deposited by vacuum arc evaporation at 39 nm thickness of TiN/ZrN films. For ZrN the thickness was -20 nm, for TiN -19 nm.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ZrN-Ni-Co-ПОКРЫТИЙ НА ЛЕЗВИЯХ СТАЛЬНЫХ НОЖЕЙ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В.В. Чаевский¹⁾, А.А. Гришкевич¹⁾, В.В. Жилинский¹⁾, А.К. Кулешов²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Беларусь

doctorv_v_ch@mail.ru, dosy@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, kuleshak@bsu.by

Подобраны режимы формирования электрохимических Ni-Co-, ионно-плазменных ZrN- и комбинированных ZrN-Ni-Co-покрытий на лезвиях стальных (марки Р6М5) ножей дереворежущего фрезерного инструмента. Сформированные гальванические Ni-Co-слои не перемешиваются со стальной основой и ZrN-покрытием. Значение микротвердости ZrN-Ni-Co-покрытий в 1.2–1.5 раза превышает величину микротвердости Ni-Co-покрытия на стальной подложке и стали без покрытия. Основным видом износа стального лезвия ножа с Ni-Co- и ZrN-Ni-Co-покрытиями при резании ламинированных древесностружечных плит является абразивный износ. Объемный износ лезвия ножа с ZrN-Ni-Co-покрытием при резании ламинированных ДСтП в лабораторных условиях имел более чем в 3 раза меньше значение, чем для лезвия с Ni-Co-покрытием. Проведенные опытно-промышленные испытания на ОАО «Минскдрев» модифицированных фрез с комбинированными ZrN-Ni-Co-покрытиями на лезвиях ножей показали увеличение периода стойкости фрез при резании сосны (штапик) до 30% по сравнению с инструментом без покрытий.

Введение

В настоящее время для модификации инструмента активно создаются методом конденсации металлов из плазменной фазы с ионной бомбардировкой поверхности (КИБ) и исследуются ионно-плазменные покрытия на базе нитридов тугоплавких металлов (Ti, Mo, Zr и др.), которые позволяют существенно увеличить физико-механические свойства различных материалов и, соответственно, улучшить эксплуатационные свойства изделий, применяемых в различных отраслях промышленности, в т. ч. в станкостроении [1]. В используемом в Республике Беларусь дереворежущем инструменте применяются в основном импортные ножи. Стойкость режущего инструмента определяется, в первую очередь, физико-механическими свойствами материала инструмента, т. к. установлено, что в контактной области при процессах резания древесины возникают интенсивные деформационные нагрузки и высокие температуры (800–1200 К), которые стимулируют высокую скорость диффузионных и окислительных процессов, приводящих к быстрому разрушению поверхностного слоя инструмента.

Другим направлением модификации поверхности деревообрабатывающих материалов является электрохимическое осаждение износостойких сплавов из сульфатных электролитов на поверхность ножей из высоколегированной стали [2]. Полученные Fe-Ni-Co- и Ni-Co-покрытия имеют высокие значения микротвердости. Ni-Co-покрытие, содержащее 67% Co и 33% Ni, достигает максимальной величины микротвердости 550,7 HV. Установлено, что наличие покрытия сплавом Fe-Ni на лезвии стального ножа дереворежущего инструмента способствует уменьшению интенсивности его износа до 50% по сравнению с лезвием без покрытия [2].

Формирование комбинированных покрытий на лезвии ножа дереворежущего инструмента способствует уменьшению интенсивности его износа, причем создание промежуточного слоя между твердым ионно-плазменным покрытием и основой увеличивает эффект уменьшения интенсивности износа лезвия. В качестве переходного

слоя среди наиболее подходящих являются гальванические покрытия сплавами никеля [3].

В связи с этим целью работы являлось получение электрохимических покрытий сплавом Ni-Co и комбинированных гальвано-ионно-плазменных ZrN-Ni-Co-покрытий на поверхности двухлезвийных стальных (Р6М5) ножей хвостовых фрез, исследование износа обработанных лезвий ножей при резании ламинированных древесностружечных плит (ДСтП) с учетом фазового, элементного состава и микротвердости сформированных слоев, а также определение периода стойкости модифицированного фрезерного инструмента.

Методика эксперимента

Гальванические покрытия сплавом Ni-Co наносили на подготовленную поверхность лезвий ножей при токах 0,4–0,8 А из серноокислого электролита при температуре 40–50°C. Толщина покрытий не превышала 10 мкм. Перед осаждением гальванических покрытий проводилась подготовка поверхности образцов двумя способами, которая включала химическое обезжиривание при температуре 60–80°C в течение 6–8 мин, травление (в растворе H₂SO₄ (50–100 г/л) при температуре 18–25°C в течение 1 мин и промывку с активацией и сушкой [2].

ZrN-покрытия осаждались на ножи с Ni-Co-покрытием на установке ВУ-1Б «Булат» в два этапа: с предварительной обработкой ионами циркония в вакууме 10⁻³ Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытий при токе горения дуги Zr-катода 100 А и опорном напряжении -100 В в атмосфере азота при давлении 10⁻¹ Па. Температура при осаждении соответствовала 400–450°C. Толщина ZrN-покрытий не превышала 1.5 мкм.

Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) в Cu-K_α излучении. Микротвердость испытыва-

мых покрытий определялась при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса при нагрузке 50 г.

Для определения элементного состава сформированных слоев, видов износа обработанных лезвий ножей и их периода стойкости при резании ламинированных ДСтП были проведены с помощью методов рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), растровой и сканирующей электронной микроскопии (РЭМ и СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе LEO-1455 VP фрактографические исследования морфологии режущей кромки лезвия ножа после лабораторных испытаний.

Лабораторные испытания на период стойкости лезвий ножей сборной фрезы диаметром 21 мм при резании ламинированных ДСтП толщиной 25 мм проводили на обрабатывающем центре ROVER-B4.35 (Италия) на кафедре ДОСИИ при следующих режимах: число ножей на фрезе – 2; частота вращения фрезы – 15000 мин^{-1} ; припуск – 1.0 мм/проход; длина резания – 1200 м. п. Критерием потери режущей способности резца являлось появление сколов отделки плиты. Объемный износ лезвия ножа после испытаний рассчитывался по методике определения поперечных размеров крошки лезвия по всей ее длине с помощью микротвердомера ПМТ-3 с учетом первоначального неизношенного угла заточки лезвия.

Экспериментальные результаты

Из анализа представленных на рис. 1 дифрактограмм следует, что сформированные комбинированные ZrN-Ni-Co-покрытия состоят из отдельных фаз нитрида ZrN, имеющего градецентрированную кубическую структуру, никеля и кобальта с гексагональной решеткой.

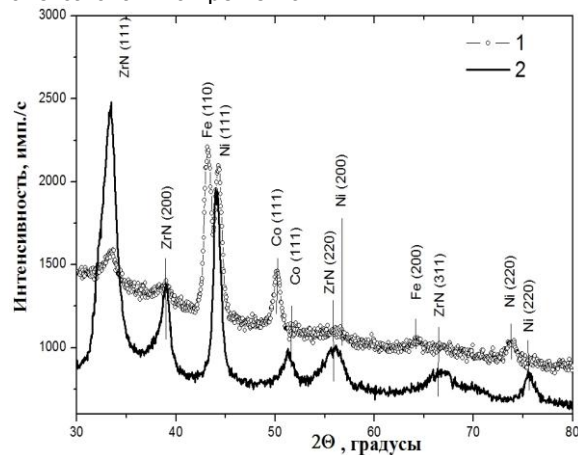


Рис. 1. Дифрактограммы Ni-Co-покрытий (1) и ZrN-Ni-Co-покрытий (2).

Среднее значение микротвердости Ni-Co-покрытия на стальной основе составило 9.6 ГПа, а ZrN-Ni-Co-покрытия – 13.0 ГПа, что практически в 1.3 раза превышает величину микротвердости Ni-Co-покрытия и в 1.5 раза величину микротвердости стальной подложки без покрытия (8.5 ГПа).

Сформированные гальванические Ni-Co-слои не перемешиваются со стальной основой и ZrN-покрытием (рис. 2).

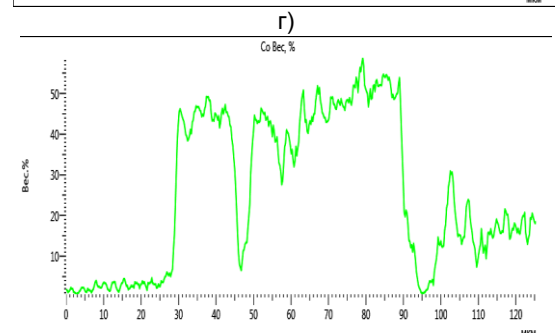
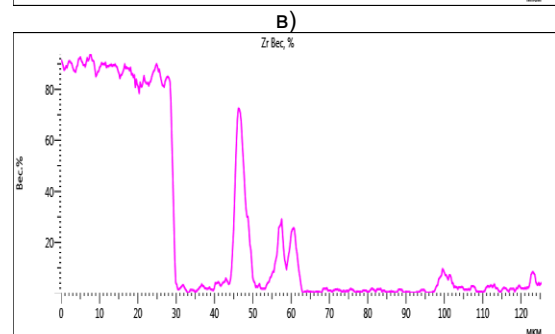
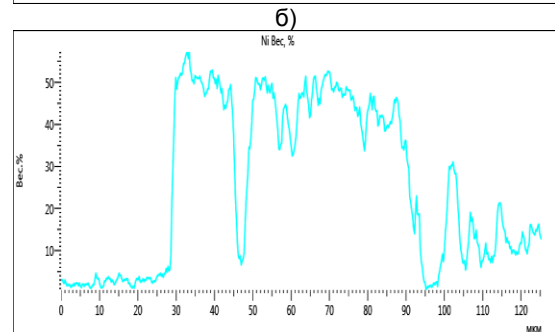
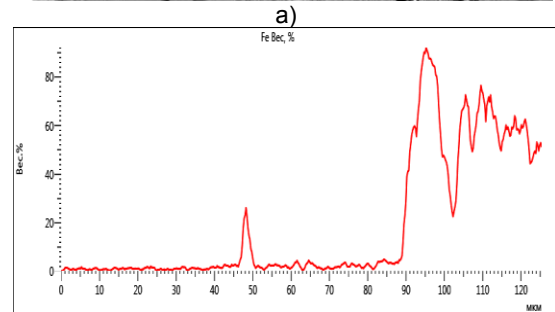
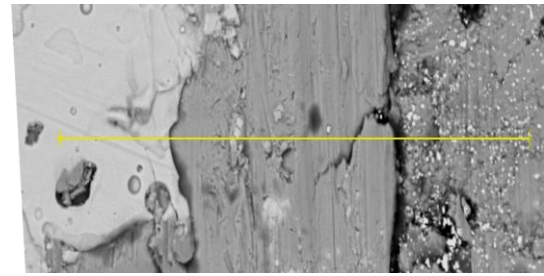
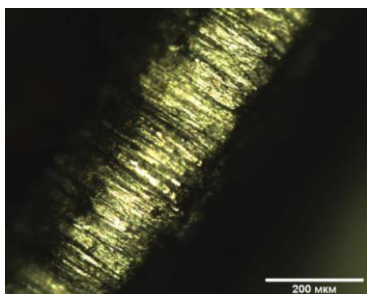


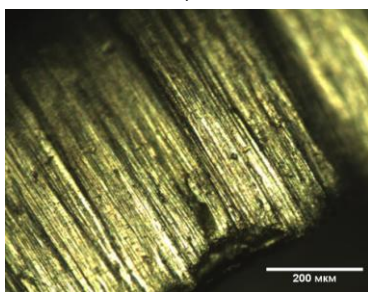
Рис. 2. СЭМ-снимок излома лезвия ножа с ZrN-Ni-Co-покрытием (а) и распределение концентраций элементов Fe (б), Ni (в), Zr (г) и Co (д) при сканировании вдоль линии (а).

Выполненные расчеты усредненного объемного износа лезвий ножей после лабораторных испытаний показали, что объемный износ

($6.75 \cdot 10^7$ мкм³) комбинированного ZrN-Ni-Co-покрытия уменьшается в 3.4 раза по сравнению с износом Ni-Co-покрытия ($2.30 \cdot 10^8$ мкм³). Оптические снимки изношенной кромки лезвия ножа с ZrN-Ni-Co- и Ni-Co-покрытиями (рис. 3) подтверждают расчеты объемного износа и показывают, что степень износа лезвия ножей с ZrN-Ni-Co-покрытием (рис. 3а) значительно меньше, чем в случае лезвия ножей с Ni-Co-покрытием (рис. 3б).



а)



б)

Рис. 3. Снимки изношенного лезвия ножа с ZrN-Ni-Co-покрытием (а) и с Ni-Co-покрытием (б) после резания ламинированной ДСтП.

В процессе резания ламинированной ДСтП наблюдается абразивный износ гальванических (типа Fe-Ni-, Ni-Co-покрытий) и гальвано-ионно-плазменных ZrN-Ni-Co-покрытий на лезвии ножа, хотя степень износа лезвия ножей с ZrN-покрытием значительно меньше, чем в случае лезвия ножей с Ni-Co-покрытием [1, 2]. Несмотря на то, что наличие твердых нитридных покрытий позволяет увеличить износостойкость лезвия модифицированных ножей при резании ДСтП [1], в процессе резания проис-

ходит хрупкое частичное разрушение этих покрытий в области лезвия ножа, что, вероятно, связано с ухудшением адгезии покрытия к подложке вследствие резкого увеличения температуры на границе «лезвие – ДСтП». Необходимо отметить, что наличие обладающего высокой термической и окислительной стойкостью нитрида циркония [4] в комбинированном ZrN-Ni-Co-покрытии позволяет до разрушения покрытия значительно уменьшать воздействие деформационных нагрузок на износ лезвия ножа.

Проведенные на ОАО «Минскдрев» (г. Минск) опытно-промышленные испытания обработанных фрез при резании сосны (штапик) показали, что период стойкости фрезерного инструмента с ZrN-Ni-Co-покрытиями увеличивается до 30% по сравнению с необработанным инструментом.

Заключение

Сформированные гальваническим методом и КИБ обработкой ZrN-Ni-Co-покрытия на лезвиях стальных ножей хвостовых фрез обеспечивают при резании материалов из ламинированных ДСтП и хвойных пород дерева повышение периода стойкости режущего инструмента.

Гальванические Ni-Co-слои не перемешиваются со стальной основой и ZrN-покрытием.

Величина объемного износа лезвия ножа с ZrN-Ni-Co-покрытием значительно меньше, чем в случае лезвия ножа с Ni-Co-покрытием. Основным видом износа стального лезвия ножа с Ni-Co- и ZrN-Ni-Co-покрытиями при резании ламинированных ДСтП является абразивный износ.

Список литературы

1. Купешов А.К. [и др.] // Трение и износ. 2014. Т. 35. № 3. С. 276–286.
2. Кубрак П.Б., Жилинский В.В., Чаевский В.В. // Труды БГТУ. 2014. № 3. С. 51–53.
3. Чаевский В.В. [и др.] // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: труды IX Международного Евразийского симпозиума, Екатеринбург, 23–25 мая 2014 г. Екатеринбург. 2014. С. 202–206.
4. Гришкевич А.А. [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сборник материалов VII Международного науч.-техн. конф. Минск, 19–21 сентября 2012г. Минск. 2012. Кн. 2. С. 297–303.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZrN-Ni-Co-COATINGS ON THE EDGES STEEL KNIVES OF WOOD-CUTTING TOOLS

V.V. Chayeuski¹), A.A. Grishkevich¹), V.V. Zhylinski¹), A.K. Kuleshov²),

¹Belarusian State Technology University,
Sverdlova 13a, Minsk, 220006, Belarus,

e-mail: doctorv_v_ch@mail.ru, dosy@belstu.by, zhilinski@yandex.ru

²Belarusian State University,

Nezavisimosti Ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, kuleshak@bsu.by

Modes were selected and formed electroplated Ni-Co-coatings, ion-plasma ZrN-coatings as well as combined ZrN-Ni-Co-coating on the edges steel (type R6M5) knives of wood-cutting milling tools. Formed electroplated Ni-Co-layers are not mixed with the steel substrate and the ZrN-coating. Microhardness of combined ZrN-Ni-Co-coatings is to 1.2–1.5 times more than microhardness of steel base and bare steel. When cutting laminated chipboard by steel knives of milling tool with a Ni-Co- and ZrN-Ni-Co-coatings under laboratory conditions, abrasive surface wear type of edges knives is observed. Calculating bulk wear of edges knives with ZrN-Ni-Co-coatings showed reduction of more than 3 times value in comparison with knives with Ni-Co-coatings. Pilot testing of tool modified with combined ZrN-Ni-Co-coatings at OJSC “Minskdrrev” when cutting pine confirmed relevance of the tests carried out, as well as showed an increase in durability period of cutters to 30% compared with bare tool.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ В ВАКУУМЕ ПРИ МНОГОИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КЕРАМИКУ ИЗ ОКСИДА ЦИНКА

А.Н. Чумаков¹⁾, П.П. Першукевич¹⁾, А.А. Шевченко²⁾, А.Г. Кароза¹⁾, А.С. Мацукович¹⁾, Н.А. Босак¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,

пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

²⁾Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

ул. Платонова, 41, Минск, 220005, Беларусь, alexshev56@mail.ru

Проведены исследования тонкой пленки, полученной при многоимпульсном высокочастотном ($f \sim 20\text{--}30$ кГц) лазерном воздействии на керамику из оксида цинка в вакууме и осажденной на кварцевую подложку. Изучена морфология полученной пленки с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности ее спектров комбинационного рассеяния и спектров фотолюминесценции.

Введение

Большой интерес для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в УФ области спектра представляют пленки оксида цинка. Для получения пленок оксида цинка используются различные методы: осаждение паров химическим способом, молекулярная эпитаксия, термическое, магнетронное и лазерное напыление [1, 2]. В настоящей работе исследуются возможности получения пленок оксида цинка на кварцевых подложках при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии в условиях относительно низкого вакуума с использованием преимуществ режима эффективного эрозионного плазмообразования [3].

Экспериментальная установка и методы исследований

Для лазерного осаждения пленок оксида цинка на кварцевые подложки в вакууме использована экспериментальная лазерная установка, обеспечивающая работу в различных режимах генерации лазерного излучения: моноимпульсном и многоимпульсном с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц. Установка состоит из источника лазерного излучения, оптической системы транспортировки лазерного излучения к мишени, вакуумной камеры и измерительно-диагностического комплекса. В качестве источника лазерного излучения в установке использован лазер на неодимовом стекле ($\lambda = 1.06$ мкм).

Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения лазерных импульсов внутри резонатора вблизи глухого зеркала помещался пассивный оптический затвор из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- - центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась уровнем накачки лазера и изменением оптической плотности затвора. Длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла ~ 85 нс.

Интенсивное осаждение пленок получено при $q = 34$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 20\text{--}30$ кГц. Вакуумная камера обеспечивала

проведение экспериментов при пониженном давлении воздуха до 2.7 Па.

Для получения распыляемой керамической мишени использовался порошок оксида цинка с содержанием основного вещества 99,95 масс.%. В качестве временного связующего использовался поливиниловый спирт (10%). После гранулирования порошок формовался одноосным прессованием при давлении 300 МПа и обжигался в воздушной среде при 1100 °С в течение 2 ч.

Морфология пленок исследовалась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Certus. АСМ-изображение полученной пленки размером 100×100 мкм на кварцевой подложке КУ представлено на рис. 1.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре Nanoflex в спектральном интервале 50-900 см⁻¹ в режиме усреднения 30 спектров по 1 с. В качестве источника возбуждения комбинационного рассеяния света использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм и мощностью на образце 2 мВт. В спектральном интервале 200-2550 см⁻¹ спектры КРС регистрировались на спектрометре SpectroPro 500i после 30 сканов. Рассеяние возбуждалось излучением с длиной волны 532 нм, мощность на образце не превышала 25 мВт. Геометрия сбора рассеянного излучения – “обратное рассеяние”.

Измерения спектров фотолюминесценции (СФЛ) и спектров возбуждения фотолюминесценции (СВФЛ) проводились на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23. Величины обратной линейной дисперсии монохроматоров 2,4 и 1,3 нм/мм. Оси возбуждения и регистрации располагались под углом 90°. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКсШ-120. Регистрация светового сигнала после прохождения монохроматора осуществлялась с помощью охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-100 (диапазон 230–800 нм) в режиме счета фотонов. Регистрация свечения осуществлялась таким образом, что угол между плоскостью пластины и осью регистрации составлял 25°.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура полученных тонких пленок на кварцевой подложке КУ представлена на их АСМ-изображениях (рис. 1). Видно, что осажденные частицы имеют конусообразную форму с диаметром основания и высотой порядка микрона.

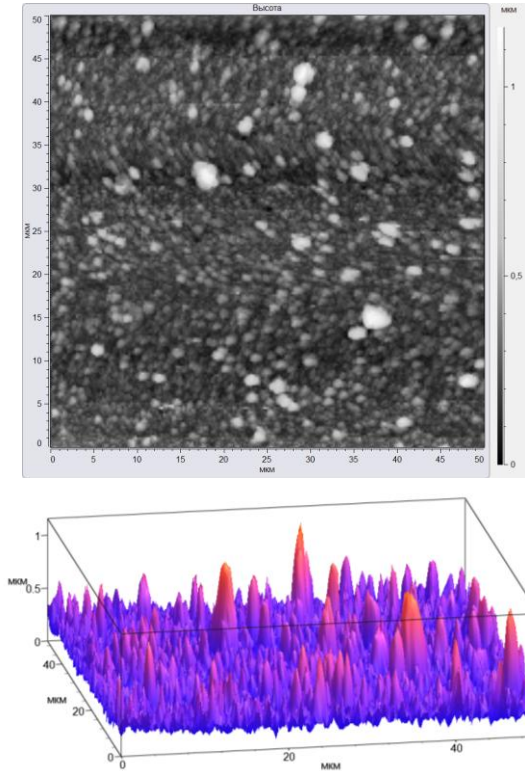


Рис. 1. АСМ-изображения пленки ZnO размером 100×100 мкм на кварцевой подложке КУ.

Спектры комбинационного рассеяния полученных пленок представлены на рис. 2. В спектрах КР имеются две выраженные полосы в области 100 см^{-1} и в области 545 см^{-1} , соответствующие микрокристаллам ZnO [4]. В спектре (рис. 2б) наблюдаются также две полосы 1344 см^{-1} и 1566 см^{-1} , характерные для пленок аморфного углерода и обозначенные как D и G [5].

Спектры возбуждения фотолюминесценции исходной керамики оксида цинка и полученной пленки (рис. 3) состоят из нескольких полос, вклад которых изменяется в зависимости от длин волн регистрации. Широкие диффузные спектры фотолюминесценции этих же образцов (рис. 4) также состоят из нескольких полос, положение и форма которых зависит от длин волн возбуждения.

Можно предположить, что СВФЛ представляет собой суперпозицию полос, принадлежащих различным центрам свечения, которые вносят определенный вклад в суммарный спектр и занимают различное спектральное положение. То же можно сказать и о спектрах возбуждения. В области длин волн 250 – 380 нм форма СВФЛ исходной керамики оксида цинка, 445 (1), 550 (2) нм (рис. 3а), достаточно подобна форме всех СВФЛ полученной нами пленки (рис. 3б). Видно, что в СВФЛ

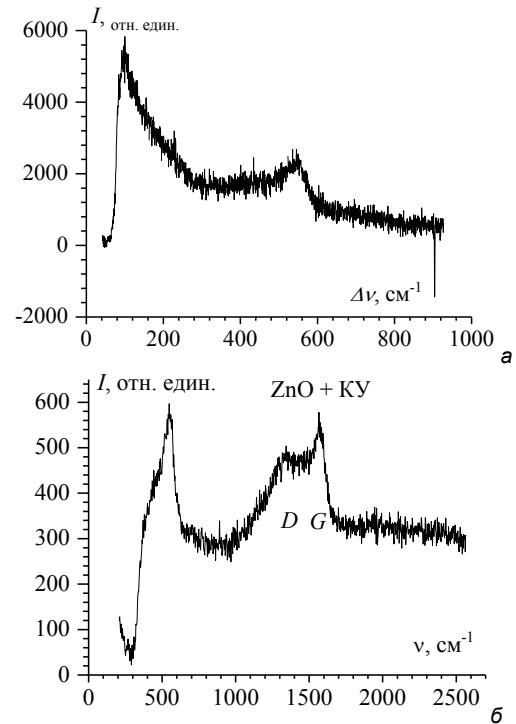


Рис. 2. Спектр КР пленки оксида цинка.

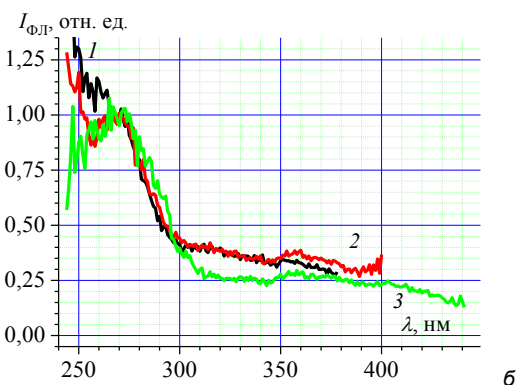
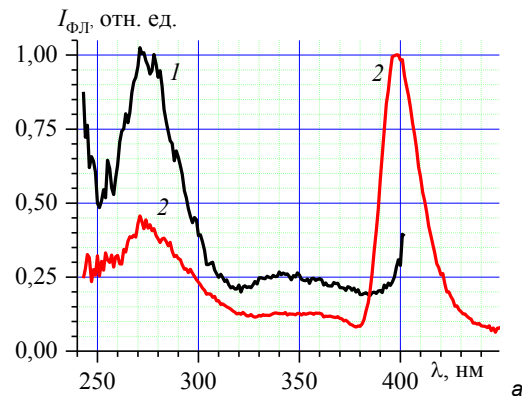


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции исходной керамики оксида цинка, полученные при регистрации на длинах волн: 445 (1), 550 (2) нм (рис. 3а) и спектры лазерно-осажденной на кварц КУ пленки, полученные при регистрации на длинах волн: 420 (1), 445 (2) и 510 (3) нм (рис. 3б).

проявляются три или более испускающих центра. Им соответствуют полосы с максимумами на длинах волн вблизи 270, 360 и 395 нм (рис. 3).

В СФЛ керамики оксида цинка явно проявляются три испускающих центра (рис. 4а). Им соответствуют полосы с максимумами вблизи 415, 440 и 550 нм. (Могут существовать и скрытые полосы). Можно отметить, что полоса 550 нм, которой в СВФЛ соответствует интенсивная полоса 395 нм, является доминирующей. Последнее свидетельствует о том, что исходный образец состоит преимущественно из структурной модификации ZnO, которая подобна получаемой в пленках авторами [2]. В исходной керамике центров испускания с полосами вблизи 440 нм, а тем более вблизи 415 нм, значительно меньше.

В СФЛ полученной нами пленки, наоборот, доминируют центры испускания, которым соответствуют спектры с максимумами вблизи 405 и 440 нм; заметна также слабая полоса около 485 нм (рис. 4б). Центров с характерной полосой 395 нм в спектре возбуждения и широкой полосой вблизи 530 – 550 нм в спектре испускания явно не обнаружено.

Из анализа представленных данных (рис. 3, 4) следует, что и в исходной керамике оксида цинка, и в полученной нами пленке (наряду с отличающимися) существуют центры испускания с весьма близкими спектроскопическими характеристиками (например, полосы около 410 и 440 нм в СФЛ), которые, возможно, близки и по структуре. Из литературных данных следует, что образование различных испускающих центров (соответственно, и полос) может быть связано с фазовыми состояниями (кристаллическими или аморфными), различными дефектами (дислокациями), дивакансиями кислорода и т.д.

Заключение

Реализован режим эффективного лазерного осаждения тонких пленок из керамики оксида цинка в вакууме. Поверхность полученной пленки имеет регулярную микроструктуру с остроконечными частицами высотой в полмикрона. Возможно, что полосы в СФЛ в области 405-440 нм связаны с присутствием в образцах углерода. Вследствие использования в исходной керамике поливинилового спирта в качестве связующего полученные пленки содержат микроструктуры из оксида цинка с примесью аморфного углерода, что может представлять интерес для создания

субстратов, используемых в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

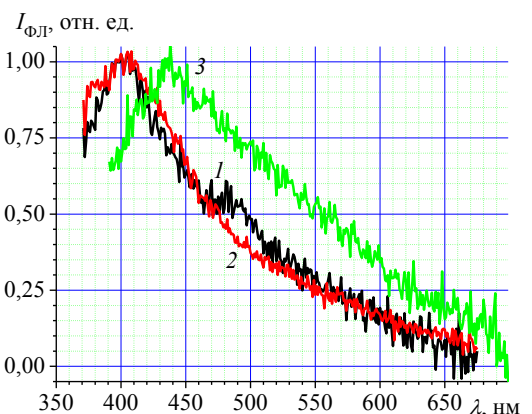
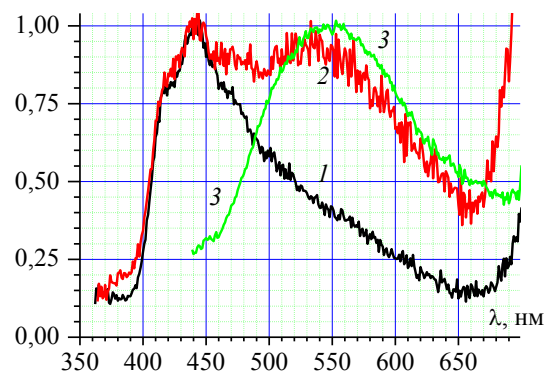


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции исходной керамики оксида цинка, полученные при возбуждении на длинах волн: 275 (1), 330 (2), 395 (3) нм (а) и спектры лазерно-осажденной на кварц КУ пленки, полученные при возбуждении на длинах волн: 275 (1), 330 (2) и 370 (3) нм (б).

Список литературы

1. Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вилльямс Р.Т., Вилкинсон Д., Усер К.Б., Хионг Г., Воронов В.В. // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 11. С. 975 – 980.
2. Тарасенко Н.В., Буцень А.В. // Квант. электр. 2010. Т. 40. № 11. С. 986 – 1003.
3. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. // Квант. электрон. 1990. Т. 17. № 11. С. 1480–1484.
4. Marquina J., Power Ch., Gonzales J. // Rev. Mex. Fis. S 53. 2007. № 7. С. 170–173.
5. Ferrary A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. № 301 С. 075414 (13).

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF FILMS DEPOSITED BY MULTIPULSE LASER ACTION ON ZINC OXIDE CERAMICS IN VACUUM

A.N. Chumakov¹, P.P. Pershukovich¹, A.A. Shevchenok², A.G. Karoza¹, A.S. Matsukovich¹, N.A. Bosak¹

¹B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220072, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by

²Powder Metallurgy Institute, str. Platonova, 41, Minsk, 220005, Belarus, alexshev56@mail.ru

Research of thin films, obtained by high-frequency multipulse $f \sim 20\text{--}30$ kHz laser action on zinc oxide ceramics in vacuum and deposited on a quartz substrate are conducted. The morphology of obtained films is studied using atomic force microscopy. Features of its spectra of Raman scattering and photoluminescence spectra are revealed and discussed.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZrSiN, СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В.И. Шиманский¹⁾, И.А. Солодухин¹⁾, G. Abadias²⁾, С.Н. Дуб³⁾, А. Michel²⁾

^{1)Белорусский государственный университет,}

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, shymaniskiv@mail.ru, solodukhin@bsu.by

^{2)Institut P', Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2,}

F86962 Chasseneuil-Futuroscope, France

^{3)Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина}

В работе представлены результаты исследования элементного состава, структурно-фазового состояния и механических (твердость, модуль упругости, коэффициент трения) свойств покрытий на основе ZrSiN, сформированных методом магнетронного распыления. Повышение концентрации кремния в покрытиях от 3,2 до 22,2 ат. % приводит к формированию аморфной матрицы на основе Si-N с включенными кристаллитами кубического нитрида циркония. Проведенные трибологические испытания показали снижение коэффициента трения до значения 0.15 в покрытиях, содержащих 3,2 ат. % кремния, что связано с улучшением упруго-пластических характеристик.

Введение

В ряде работ было продемонстрировано, что добавление третьего элемента (например, Si, В) в процессе синтеза покрытий на основе нитридов переходных металлов (TiN, CrN, NbN, ZrN и др.) позволяет формировать покрытия, микроструктура которых может изменяться от нанокристаллической к наноконпозиционной в зависимости от соотношения металлической и неметаллической компонент. Как показано в работах [1, 2], такие покрытия обладают повышенной твердостью, термической стабильностью структурно-фазового состояния и стойкостью к окислению.

Однако в научной литературе содержится недостаточно экспериментальных данных относительно трибологических свойств таких покрытий. Целью данной работы являлось установление особенностей структурно-фазового состояния покрытий ZrSiN в зависимости от содержания в них кремния, а также изучение их механических и трибологических характеристик.

Методика эксперимента

Покрытия ZrSiN были сформированы на подложках монокристаллического кремния с преимущественной ориентацией (001) с помощью реактивного несбалансированного магнетронного распыления циркониевой и кремниевой мишеней в плазме Ar+N₂. Вариация соотношения элементов (Zr и Si) в покрытиях достигалась за счет изменения мощности на кремниевом катоде от 0 до 250 Вт при постоянной мощности на циркониевом катоде, равной 300 Вт. Парциальное давление азота (p_N) в камере составляло 4.3-10.8 мПа. Толщина покрытий, определенная по поперечным сколам образцов, составляет 230-300 нм.

Элементный состав покрытий определялся на основе волнового дисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в фокусировке Брэгга-Брентано с использованием параллельного рентгеновского пучка в излучении Cu_{Kα} (λ=0.15406 нм). Для изучения особенностей микроструктуры сформированных покрытий использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Определение твердости и модуля упругости покрытий осуществлялось на основе наноиндентирования на твердомере Nano Indenter-G200 с использованием алмазного индентора Берковича. Трибологические испытания покрытий проводились на трибометре УИПТ-001 в условиях сухого трения при возвратно-поступательном движении индентора, изготовленного из сплава ВК8. Скорость движения индентора составляла 4 мм/с, нагрузка на индентор 0.2 Н. Испытания проводились при комнатной температуре при относительной влажности воздуха 40-50 %.

Результаты и их обсуждение

В результате совместного распыления мишеней Zr и Si в азотсодержащей плазме были сформированы тонкопленочные покрытия, элементный состав которых определяется мощностями, прикладываемыми к соответствующим катодам (таблица).

Таблица. Параметры осаждения, элементный состав и толщина покрытий ZrSiN

| Мощность на мишенях, Вт | | p _N , мПа | Концентрация элементов, ат. % | | | Толщина покрытий, нм |
|-------------------------|-----|----------------------|-------------------------------|------|------|----------------------|
| Zr | Si | | Zr | Si | N | |
| 300 | – | 4.3 | 46.3 | – | 53.7 | 274 |
| 300 | 40 | 7.9 | 46.7 | 3.2 | 50.1 | 234 |
| 300 | 100 | 8.2 | 42.5 | 12.3 | 45.2 | 258 |
| 300 | 150 | 9.2 | 38.7 | 17.2 | 44.1 | 289 |
| 300 | 200 | 9.9 | 34.1 | 22.1 | 43.8 | 296 |
| 300 | 250 | 10.8 | 24.9 | 22.2 | 52.9 | 294 |

Анализ фазового состава (рис. 1) показал, что в случае распыления только циркониевой мишени в покрытиях происходит формирование кубического нитрида циркония ZrN, параметр решетки которого составляет 0.4580 нм. Следует отметить, что сформированные покрытия ZrN характеризуются преимущественной кристаллографической ориентацией (111), соответствующей равновесному процессу роста. Добавление в покрытие атомов кремния сопровождается переходом к преимущественной кристаллографической ориентации кристаллитов (200).

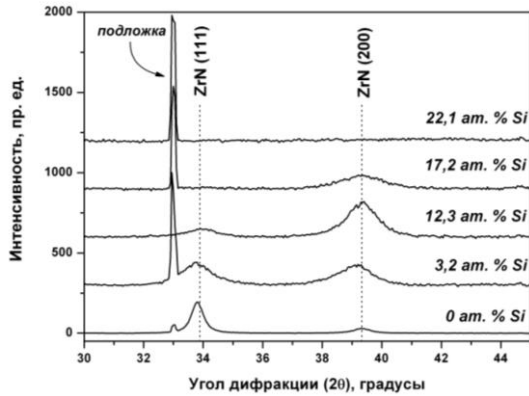


Рис. 1. Участки рентгенограмм покрытий ZrSiN с различным содержанием кремния.

Атомы кремния содержанием до 3 ат. % растворяются в кристаллической решетке кубического ZrN [3], образуя твердый раствор по типу замещения (атомы Si замещают атомы Zr) уменьшая тем самым параметр решетки до 0.4570 нм вследствие меньшего атомного радиуса кремния. При увеличении концентрации кремния свыше 3 ат. % их избыток сегрегирует на межзеренных границах, образуя самостоятельную фазу на основе Si-N.

Из представленных на рисунке 1 рентгенограмм следует, что с увеличением концентрации кремния в системе ZrSiN происходит снижение размера кристаллитов нитрида, о чем свидетельствует увеличение ширины соответствующих дифракционных линий. Оценка размеров кристаллитов ZrN по соотношению Дебая-Шеррера указывает на их размер, равный 8-20 нм. Вследствие растворения атомов Si в решетке ZrN уширение дифракционных линий также может быть обусловлено наличием внутренних микронапряжений, однако, так как исследуемый диапазон концентраций кремния превышает предел его растворимости в ZrN, их влиянием на отмеченное уширение дифракционных линий можно пренебречь.

При концентрации кремния свыше 22.1 ат. % ($C_{Si}/C_{Zr} > 0.65$) структура сформированных покрытий становится рентгеноаморфной.

Отсутствие на рентгенограммах (рис. 1) дифракционных рефлексов, соответствующих кремний-содержащим фазам, позволяет сделать вывод об их аморфном состоянии. Согласно литературным источникам [3, 4], при формировании нанокомпозитов на основе нитридов металлов и кремния в системах происходит формирование нитрида кремния Si_3N_4 , который обнаруживался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Таким образом, можно предполагать, что кремний в покрытиях ZrSiN входит в состав аморфной матрицы Si_3N_4 .

Полученные данные согласуются с известными модельными представлениями о структуре ZrSiN покрытий, согласно которым добавление в ZrN атомов кремния в количестве, меньшем его предела растворимости, позволяет формировать покрытие с нанокристаллической структурой. Превышение содержания кремния предела растворимости в ZrN способствует формированию

аморфной фазы (матрицы) на основе Si_3N_4 , окружающей растущие кристаллиты ZrN. При этом следует ожидать, что при увеличении концентрации кремния объемная доля аморфной фазы увеличивается, препятствуя тем самым росту самих кристаллитов и, как следствие, уменьшению их размеров.

На рисунке 2 представлено изображение фрагмента покрытия, полученное с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Можно видеть отдельные кристаллические области со средним размером от 4 до 10 нм, разделенные между собой аморфной матрицей.

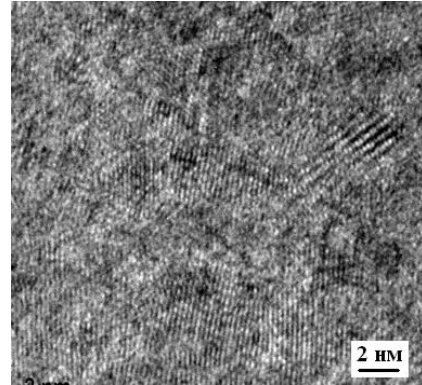


Рис. 2. ПЭМ-изображение участка покрытия ZrSiN ($C_{Si}=12.3$ ат. %).

Покрытия ZrN обладают твердостью 22 ГПа, которая незначительно повышается до 24 ГПа при добавлении кремния с концентрацией 3.2 ат. % (рис. 3). Согласно [5], увеличение твердости в данном случае может быть обусловлено твердорастворным механизмом упрочнения, связанным с растворением атомов кремния в решетке нитрида циркония.

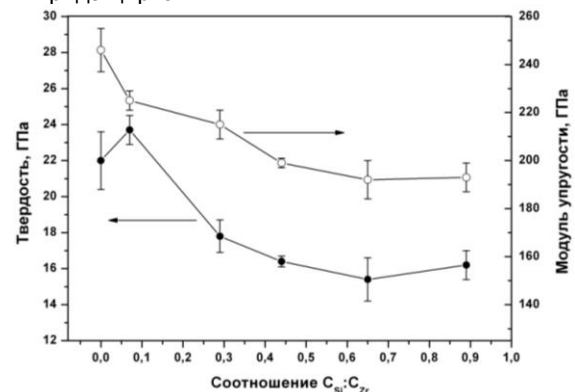


Рис. 3. Зависимость твердости и модуля упругости покрытий ZrSiN от соотношения C_{Si}/C_{Zr} .

Дальнейшее повышение содержания кремния приводит к снижению твердости до 16-17 ГПа. Такое поведение твердости обусловлено формированием аморфной матрицы на основе Si_3N_4 , обладающей меньшей твердостью по сравнению с нитридом циркония. Более того, образование нанокомпозиционной структуры в системе ZrSiN при содержании кремния свыше 12.3 ат. % может способствовать снижению внутренних макрона-

пряжений ввиду образования межфазной границы «кристаллическая фаза ZrN / аморфная фаза Si₃N₄», что также будет приводить к уменьшению твердости. Одновременно с этим, добавление кремния в покрытия ZrN приводит к монотонному снижению модуля упругости от 246 до 193 ГПа.

В результате трибологических испытаний покрытий ZrSiN был определен их коэффициент трения (рис. 4). Так, покрытия ZrN характеризуются достаточно длительным участком приработки, равным 7-8 м, коэффициент трения на котором составляет 0.40-0.20. Затем, на протяжении 8 м испытаний, коэффициент трения находится на уровне 0.20, после чего увеличивается до значения 0.30. В случае добавления в покрытия атомов кремния областей приработки не обнаружено, а значение коэффициента трения на протяжении всего участка испытаний (20 м) составляет 0.15-0.18.

Отсутствие ярко выраженного участка приработки и области с увеличивающимся коэффициентом трения для покрытий ZrSiN указывает на их лучшие эксплуатационные свойства по сравнению с покрытием ZrN, что может быть обусловлено снижением уровня макронапряжений в системах ввиду наличия промежуточной аморфной фазы между кристаллитами ZrN.

Согласно [6], для материалов, обладающих высоким значением отношения Н/Е (свыше 0.1) характерна большая степень сопротивления пластической деформации, ответственной за разрушение покрытий при циклических нагрузках. Для покрытий ZrSiN максимальное значение отношения Н/Е (0.105) наблюдается при концентрации кремния 3.2 ат. %. Именно для покрытий такого элементного состава характерен минимальный коэффициент трения, равный 0.15. При повышении концентрации кремния свыше 12.3 ат. % отношение Н/Е снижается до величины 0.080-0.085, при этом значение коэффициента трения для таких покрытий сохраняется на уровне 0.17-0.18.

Заключение

Методом реактивного магнетронного распыления получены покрытия на основе системы

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZrSiN MAGNETRON SPUTTERED COATINGS

V.I. Shymanski¹, I.A. Saladukhin¹, G. Abadias², S.N. Dub³, A. Michel²

¹Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus;

shymanskiv@mail.ru, solodukhin@bsu.by

²Institut P', Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2, F86962 Chasseneuil-Futuroscope, France

³Institute of superhard materials, NAS Ukraine, Kiev

The results of the elemental composition, structure and mechanical (hardness, elastic modulus and friction coefficient) properties investigation of ZrSiN coatings formed by a magnetron sputtering technique are presented. It is found that the increase in Si content from 3.2 to 22.2 at. % results in formation of the amorphous matrix based on Si-N with embedded ZrN crystallites. The tribological tests have shown the decrease in friction coefficient down to the value of 0.15 for ZrSiN coating with 3.2 at. % of Si due to modification of its elastic-plastic properties.

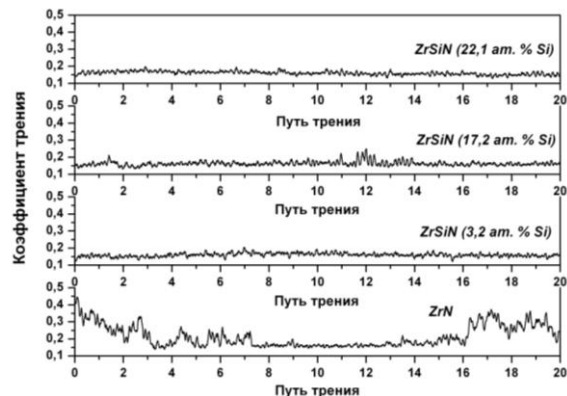


Рис. 4. Зависимости коэффициента трения покрытий ZrSiN от пути трения.

ZrSiN с концентрацией кремния от 3.2 до 22.2 ат. %. Структура покрытий представляет собой аморфную матрицу с включенными в нее кристаллитами ZrN. Формирование данного типа структуры обуславливает улучшение их трибологических характеристик, выражающееся в уменьшении коэффициента трения до значений 0.15 – 0.18.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф15Ф-002).

Список литературы

1. Prochazka J. et al. // Materials Science and Engineering A. 2004. V. 384. P. 102-116.
2. Musil J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 3485-3493.
3. Pilloud D. et al. // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 180. P. 352-356.
4. Sheng S.H. et al. // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 4226-4236.
5. Sandu C.S. et al. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 4219-4223.
6. Musil J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 3485-3493.

CRL X-RAY TUBE

N.N. Kolchevsky, P.V. Petrov

Belarusian State University, Kurchatova 1, Minsk, Belarus, kolchevsky@bsu.by, piatrou@yandex.ru

A novel types of X-ray tubes with refractive lenses are proposed. CRL-R X-ray tube consists of Compound Refractive Lens-CRL and Reflection X-ray tube. CRL acts as X-ray window. CRL-T X-ray consists of CRL and Transmission X-ray tube. CRL acts as target for electron beam. CRL refractive lens acts as filter, collimator, waveguide and focusing lens. Properties and construction of the CRL X-ray tube are discussed.

Introduction

There are four devices for generation X-rays: X-ray tubes, synchrotrons, high temperature plasma, X-ray lasers. X-ray tubes are the most common and available laboratory X-ray sources. X-ray tube is a vacuum triode under high voltage (up to 200 kV). X-ray tube typically consists of a vacuum glass tube, two electrodes (cathode and anode), magnet lens and the X-ray window, made of low absorbing materials (Be). X-rays are generated by decelerating focused electron beam in the target. Target is a massive metal anode or a thin film deposited on the surface of X-ray window. There are reflection and transmission X-ray tubes with different target type (Fig. 1). The reflection tube or directional tube includes a massive metal target. Reflection X-ray tubes offer higher output and one of the most powerful X-ray transmission tube is a rotating anode X-ray tube. Rotating anode of X-ray tubes are made of refractory targets. X-ray anodes are typically manufactured with a substrate of Mo alloys. The transmission type X-ray tube comprises a target and a filter material. A microfocus X-ray tube that can generate X-rays with the focal spot size less than 5 microns has been demonstrated using carbon nanotube field emitters. The target has at least one element which produces X-rays as being excited. The thickness of the filter material is at least 10 microns and less than 3 millimeters.

X-ray tubes construction depends on methods of generating X-rays (liquid, reflection or transmission type of anode), to methods of producing beam of electrons (thermal or cold field emission, radioactive), type of anode (stationary, rotating), vacuum system (sealed, open), cooling system (water, air, oil), focal size (macro, micro and nanofocus), shape of the focus (ring, circle, line), time of emission (continuous, pulsed), magnet lens, spectrum, lifetime and others.

X-ray tubes are experimentally used with collimators, monochromators, filters and optical elements-lens, grating, waveguide, mirror to control properties of X-ray tube radiation. Spectrum of the X-ray tube consists of a continuous bremsstrahlung spectrum and discrete characteristic lines. X-ray tube spectrum depends both on energy of electron, focal spot size (length, shape), and target properties (chemical elements, angle thermal conductivity, density). For example, the filter material for characteristic lines should have a K-edge absorption energy higher than the $K\alpha$ and is lower than the $K\beta$ emission energies of target material.

Novel refractive X-ray optics based on many refractive surfaces (Compound Refractive Lens, CRL) has received a great development over the past 20 years. Today it is known more than a dozen types of

compound refractive lenses CRL (one-dimensional and two-dimensional parabolic lenses, lens-alligator, Clessidra, microcapillary lens, adiabatic lens, 3D lens, etc.) [3]. Typical CRL lens is an array of biconcave microlenses, centered on the same optical axis. CRL lens may contain from tens to several hundreds of individual microlenses, made of materials with low atomic number. These lenses have high transmittance (up to 18%), short focal distance (up to cm), are compact in size (the radius of the microlenses 500 – 5 μm), shape appropriate for heat dissipation and alignment. These lenses used for synchrotron sources of the third generation and for microfocus X-ray tubes [4].

The main goal of the report is to discuss the possibility use of CRL structures as the anode or window (Fig. 1) of the X-ray tube. Two novel types of X-ray tubes with refractive lenses are proposed. CRL-R X-ray tube uses a compound refractive lens CRL as X-ray window of reflection X-ray tube. CRL-T X-ray tube uses a compound refractive lens as target for electron beam of transmission X-ray tube.

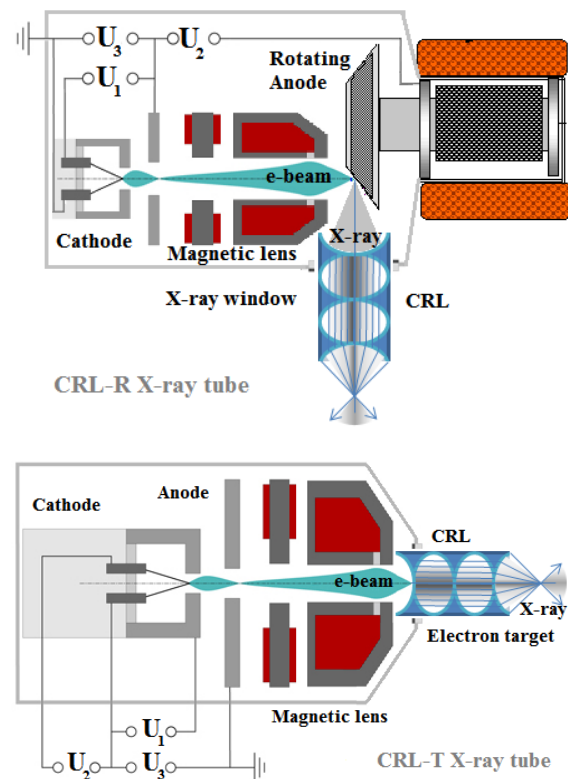


Fig. 1. Schematic view of CRL-R X-ray Reflection tube and CRL-T X-ray Transmission tube on the base of Compound Refractive Lens CRL.

CRL-RX-ray tube

CRL can be integrated into the reflection (R) X-ray tube as a X-ray window in vacuum shell and may produce image of the focal spot or collimated beam.

Lens-maker's equation shows that distance from lens to object L depending on distance from lens to focal spot of X-ray tube and CRL focal length F:

$$L(\lambda) = \frac{F(\lambda)S}{S - F(\lambda)} \quad (1)$$

The focal spot of anode is at a distance of 0.5 - 1 cm from the X-ray window. So the focal length of the CRL should be less than 1cm for producing real image and converging beam. If focal length F is less than S CRL produces virtual image and diverging beam. If focal length F is equal to S CRL acts as collimator. Equation (1) is valid only for thin lens approximation. Thick short focal CRL has a length M depending on radius R and number of individual microlenses N. Minimal distance between the source and its image is equal to four focal length 4F and for the maximum power of CRL lens. The maximum power of the CRL lens length of a lens M is equal to two focal lengths F. Thus it is possible estimate the parameters of CRL lenses for different wavelengths and radius generated microbeams:

$$\begin{cases} L = 4F(\lambda, R, N) = \frac{F(\lambda, R, N)S}{S - F(\lambda, R, N)} \\ M = 2F(\lambda, R, N) = 4RN \end{cases} \quad (2)$$

Due to chromatic and spherical aberrations CRL lens performs spectral filtering. Focal length of CRL depends on X-rays energy:

$$dF = \frac{2F(E)dE}{E} \quad (3)$$

The X-ray spectrum at the exit of refractive lenses is determined by a source of radiation, spectral functions of absorption and refraction coefficient for lens material, geometrical parameters of a lens. It results to spatial separation of focal spots for "high-energy" and "low energy" part of aX-ray spectrum. For "low energy" part of a spectrum the aperture of a refractive lens is small due to absorption. For a "high-energy" X-ray spectrum the aperture of a lens is equal to the radius of a lens diaphragm that results to significant spherical aberration.

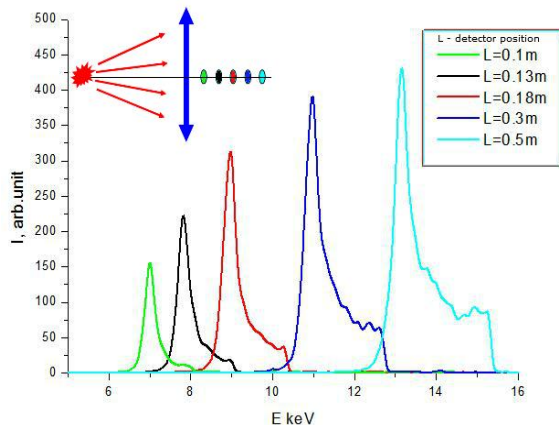


Fig. 2. Spectral distribution of X-ray radiation in focal spots for microcapillary refractive CRL lens.

3-D ray tracing simulations for spectral distribution in focal spot were made. The quantity of rays was accepted equals to 10^6 . The microcapillary CRL X-ray lens has radius 100 microns and 70 individual polymer lenses. The results of ray tracing simulations of spectral distribution is shown in Fig. 2.

The spectral width of the peak is equal to $\Delta E = 1$ keV and depends on distance from the lens. Thus the X-ray tube with integrated CRL lens works as tunable X-ray source (Fig. 2).

CRL-TX-ray tube

CRL-T X-ray tube is a transmission type CRL X-ray tube. CRLs can be integrated into the X-ray tube as target for electron beam. Electron beam bombards and penetrates to the center of the first few microlenses of CRL structure. The process of the birth of X-ray photons will occur in the small area of first microlenses. The size of the active area is limited in space. Ray tracing simulations with super-computer SKIF BSU shows that for generation of collimated microbeam the active area should be several millimeters in length and several microns in diameter (Fig. 3). First lens define generated X-ray spectrum and can be made from a metal due to high level of radiation and heatload. Other lens may be liquid for tunable CRL lens. The CRL lens works as waveguide for the generated X-rays. The parameters of the CRL structure define the spectral and angular characteristics of the X-rays in the same way as for CRL-R X-ray tube.

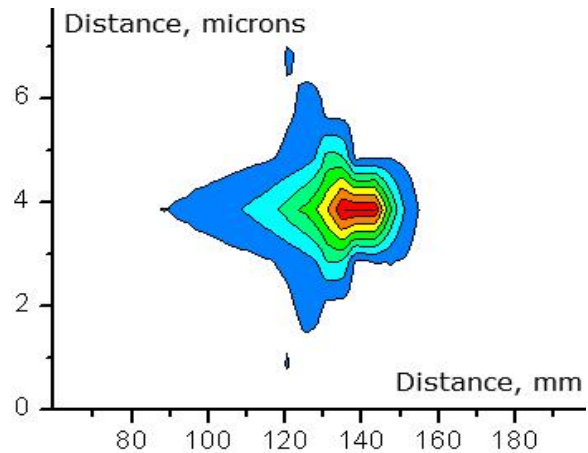


Fig. 3. Intensity distribution in focal spot of CRL lens.

Conclusion

New types of X-ray tube CRL-type is proposed. This tube is combine X-ray tube by modifying its anode or X-ray window by using compound refractive lens CRL. Possibilities of CRL-R and CRL-T X-ray tube depends on CRL properties. A tunable source on the base of CRL X-ray tube can be developed.

References

1. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. A microcapillary lens for X-rays // Nucl. Instr. Meth. A. 1999. V.421. P.361.
2. Yaskevich Yu., Petrov P., Kolchevsky N., ets. X-ray refractive optics: condition and prospects / VIII International Conference of Young Scientists and Specialists "Optics - 2013" October 14 - 18, 2013, Saint Petersburg, Russia.

СПОСОБ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Д.П. Борисов, В.М. Кузнецов, В.А. Слабодчиков
Томский государственный университет,
пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия, borengin@mail.ru

Представлены в сравнении результаты модификации поверхности образцов сплава на основе никелида титана (NiTi), широко применяемого в медицине для изготовления имплантатов, методом традиционной ионной имплантации кремния (Si) с помощью источника ионных пучков и новым предложенным авторами методом вакуумного плазменно-иммерсионного легирования. Показано, что новый способ плазменного воздействия обладает более высокой эффективностью по сравнению с ионно-пучковой обработкой.

Введение

В современности широко применяются металлические имплантаты для исправления повреждений, дефектов и болезней человека, перспективным для изготовления которых является никелида титана (NiTi) [1]. Основным требованием к таким имплантатам является их биосовместимость, зависящая от химического состава поверхности имплантата [2]. Выяснено, что химический состав материала никелида титана должен быть изменён внедрением в его тонкий поверхностный слой атомов кремния [3]. Эта модификация кремнием тонкого (десятки нанометров) внешнего слоя сплава традиционно обеспечивается ионной имплантацией кремния источником ионов [3, 4].

Достижимая же при ионной имплантации средних энергий (≤ 200 кэВ) толщина имплантируемого (легируемого) поверхностного слоя соответствует проективному пробегу ионов в материале и не превышает 0,1 мкм. Показательной при этом является работа [5], где имплантировались ионы алюминия в никелевую подложку при энергии 180 кэВ. Результатом явилось то, что при дозе облучения $6 \cdot 10^{17}$ ион/см² концентрация внедрённых атомов алюминия составила 25 ат. %, но на расстоянии от поверхности всего лишь 100 нм. И ввиду высокой науконасыщенности и высокой стоимости и малой эффективности ионно-пучкового легирования, представляется, что можно эффективно осуществлять легирование поверхности за счёт лишь плазменного воздействия в вакууме при генерации плазмы различных элементов, например, магнетронным распылением. И в данной работе в сравнении с ионно-пучковой методикой демонстрируется возможность так называемой плазменно-иммерсионной методики поверхностного легирования никелида титана с применением созданного авторами современного вакуумно-плазменного оборудования.

Описание и результаты процессов

Эксперименты по предлагаемой плазменно-иммерсионной обработке образцов никелида титана осуществлялись с использованием вакуумно-плазменной установки СПРУТ [6], общий вид и структурная схема которой представлены на рис. 1.

Процесс обработки образцов начинался с откачки вакуумной камеры установки до остаточного вакуума $6 \cdot 10^{-4}$ Па. Затем проводилась финишная очистка поверхности образцов в газоразряд-

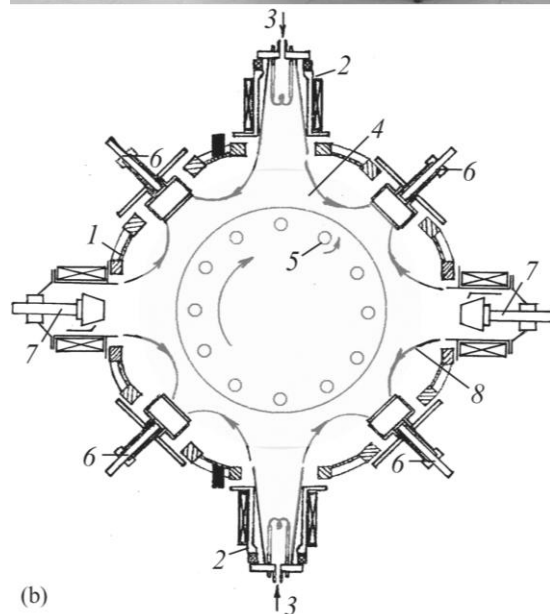
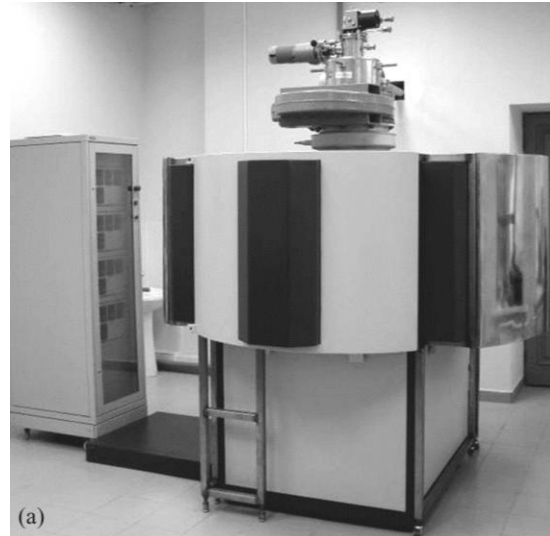


Рис. 1. Общий вид (а) и структурная схема (б) технологической установки СПРУТ: 1 – вакуумная камера; 2 – катодные узлы генератора газоразрядной плазмы; 3 – напуск рабочего газа; 4 – объёмная плазма; 5 – обрабатываемые изделия; 6 – магнетронно-распылительные системы; 7 – электродуговые испарители; 8 – линии замкнутого магнитного поля («магнитная стенка»).

ной плазме аргона, в которой образцы нагревались до необходимой температуры, как величины их отрицательного потенциала смещения, так и регулировкой концентрации газоразрядной плазмы. Причём, ввиду высокой эффективности ионной очистки в газоразрядной плазме установки, предварительная подготовка образцов вне вакуума заключалась лишь в их промывке в бензине-калоша и этиловом спирте.

Образцы из сплава на основе никелида титана с содержанием никеля 50.9 ат. %, отвечающего требованиям изготовления из него сердечнососудистых имплантатов, были изготовлены в виде пластинок квадратной формы с размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм. Перед обработкой легированием поверхность данных образцов была отполирована до средней шероховатости $R_a=0.05$ мкм, измерение температуры образцов осуществлялось с помощью термопары и пирометра. Плазменная очистка образцов осуществлялась в газоразрядной плазме аргона, создаваемой газовым плазмодомогенератором при токе разряда $I_d=20$ А и рабочем давлении 0,3 Па. При этом подачей импульсного отрицательного потенциала смещения образцов относительно анода (вакуумной камеры) с длительностью импульсов 17 мкс, частотой их следования 30 кГц и амплитудой до 400 В обеспечивалось извлечение ионов аргона на поверхность образцов с плотностью тока во время импульсов равной $0,3 \text{ мА/см}^2$, что за время 30 мин обеспечивало высококачественную очистку и нагрев образцов до температуры $T=90$ °С за счёт бомбардировки ионами аргона.

При тех же параметрах импульсной последовательности отрицательного потенциала смещения, включая и его амплитуду (400 В), осуществлялся и сам процесс легирования поверхности образцов кремнием за счёт включения 4-х магнетронно-распылительных систем с мишенями из чистого кремния при рассеиваемой мощности каждой из них 0.2 кВт. При этом в области расположения образцов обеспечивалось создание плазмы, содержащей ионы аргона и кремния, плотность ионного тока из которой на поверхность образцов при используемом потенциале смещения составляла $0,4 \text{ мА/см}^2$. За время процесса легирования 90 мин температура образцов повышалась до значения не более $T=150$ °С.

Распределение химического состава по толщине модифицированной ионно-плазменным легированием поверхности образцов анализировался методом Оже-спектроскопии с энергетическим разрешением 0.7 %.

На рис. 2 изображён Оже-профиль распределения химических элементов в поверхности образцов никелида титана после проведения указанного выше процесса плазменно-иммерсионного легирования их поверхности кремнием.

Как видно из рисунка, произошло внедрение кремния в поверхность никелида титана на расстояние вплоть до 300 нм. При этом концентрационный профиль распределения внедрённого в поверхность кремния имеет ступенчатый харак-

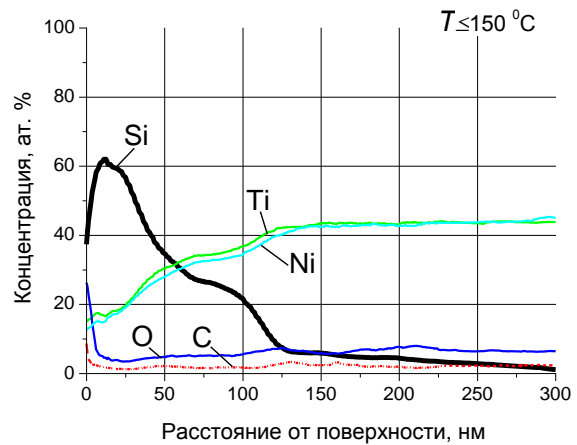


Рис. 2. Оже-профиль поверхности образца никелида титана после плазменно-иммерсионной обработки кремнием при отрицательном потенциале смещения 400 В.

тер своей формы, вероятно, определяемой различными механизмами накопления легирующей примеси с соответствующими им концентрационными максимумами и скоростями легирования. Так, близи поверхности был сформирован горб профиля с максимальной концентрацией кремния в нём 60 ат.%, сосредоточенной на расстоянии 25 нм от поверхности. За этим горбом следует относительно пологое снижение концентрации кремния до 30 ат.% на расстоянии ≈ 60 нм от поверхности. Далее с увеличением расстояния от поверхности наблюдается «полочка» или «плато» с содержанием кремния приблизительно на одинаковом уровне 25 ат.% на расстоянии от 60 до 80 нм от поверхности. Затем происходит спадание концентрации кремния, и на расстоянии 130 нм содержание кремния составляет 7 ат. %, и далее профиль кремния в никелиде титана представлен в виде «хвостика» распределения со спадающей от указанной величины концентрацией до значения < 1 ат.% на расстоянии 300 нм.

Уникальность результата выявляется при сравнении его, например, с результатами работ [3, 4], где осуществлялось также внедрение кремния в поверхность образцов сплава на основе никелида титана такого же, как и здесь, состава методом традиционной ионной имплантации с использованием источника пучков ускоренных ионов кремния при ускоряющем импульсном напряжении 60 кВ. При этом при плотности ионного тока в импульсе $0,43 \text{ мА/см}^2$, длительности импульсов 250 мкс и частоте их следования 50 Гц набор дозы ионного облучения поверхности кремнием $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² обеспечивался за 100 мин при температуре образцов не превышающей $T=150$ °С, и профиль внедрённого кремния в поверхность никелида титана, измеренный также методом Оже-спектроскопии, имел максимум концентрации на уровне 30 ат.% на расстоянии 30 нм от поверхности. Максимальная же протяжённость профиля - максимальная толщина легированного кремнием поверхностного слоя составляла всего лишь 70-80 нм.

Сопоставление полученных в данной работе результатов с результатами [3, 4] действует не в пользу ионно-пучковых способов легирования, так как в экспериментах настоящей работы был получен более обширный по протяжённости и больший по концентрации профиль внедрённого кремния при одинаковом материале подложки и практически одинаковых значениях температуры и времени обработки. Из данного сопоставления представляется, что необходимый для обеспечения биохимической совместимости профиль внедрённого кремния (с протяжённостью 70-80 нм) [3, 4] предлагаемым в данной работе плазменно-иммерсионным легированием с таким невысоким потенциалом смещения подложек, как 400 В, может быть создан за в 2 раза меньшее время, чем применялось в [3, 4].

Ещё одним уникальным результатом, характеризующим высокое качество процессов в установке СПРУТ, является состав покрытия кремния, полученного при видоизменении процесса легирования снижением отрицательного напряжения смещения с 400 до 200 В, в котором практически отсутствуют загрязнения кислородом, углеродом и др. (рис. 3).

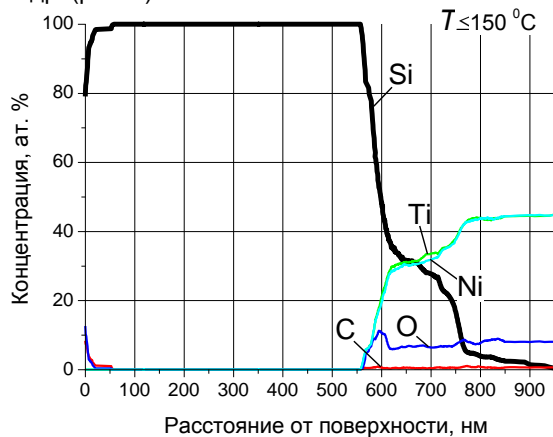


Рис. 3. Оже-профиль поверхности образца никелида титана после плазменно-иммерсионной обработки кремнием при отрицательном потенциале смещения 200 В.

Также образованный и при нанесении покрытия легированный слой поверхности никелида титана кремнием протяжённостью более 300 нм

(рис. 3) положительно сказался на адгезии данного покрытия. Так, измеренная методом скретч-тестирования его адгезионная прочность, определяемая по силе нагружения индентора тестера при отслаивании покрытия при его «царапании», составила 10 Н. При этом, например, измеренная этим же способом адгезия нанесённых обычным магнетронным осаждением в работе [7] покрытий тантала на аналогичные подложки никелида титана не превышала 2-4 Н.

Заключение

Обнаруженная высокая эффективность плазменно-иммерсионного легирования, при определённых условиях даже значительно превосходящая по протяжённости и концентрации внедрённой примеси способы традиционной ионно-пучковой имплантации, открывает большие перспективы применения данного способа в создании технологий модификации поверхностных свойств материалов и изделий. Особенно, как было частично показано в данной работе, плазменно-иммерсионное легирование, как представляется, огромные перспективы для своего применения найдёт при создании новейших технологий для медицины будущего.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 11.1655.2014/К)

Список литературы

1. Stoeckel D., Pelton A., and Duerig T. // Eur. Radiol. 2004. V. 14. № 2. P. 292.
2. Pypen C., Plenk H., Ebel M., et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1997. V. 12. № 8. P. 781.
3. Meisner L.L., Lotkov A.I., Matveeva V.A., et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. doi: 10.1155/2012/706094 (2012).
4. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. и др. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 3. С. 78.
5. Cordts B., Ahmed M., and Potter D.I. // Nucl. Instrum. Meth. 1983. V. 209-210. P. 873.
6. Борисов Д.П., Кузнецов В.М. и др. // Взаимод. излучений с твёрдым телом: Материалы X Международной конференции. Мн., 2013. С. 342.
7. Прозорова Г.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 2. № 12. С. 102.

METHOD OF PLASMA-IMMERSION DOPING OF NiTi

D.P. Borisov, V.M. Kuznetsov, V.A. Slabodchikov

Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia, borengin@mail.ru

Comparison of the results presented in the modification of the surface of samples based alloy NiTi, widely used in medicine for the manufacture of implants by conventional ion implantation of silicon (Si) with a source of ion beams, and the authors proposed a new method of vacuum plasma immersion doping. It is shown that the new method of the plasma exposure has higher efficiency compared with the ion beam treatment.

КОМБИНИРОВАННОЕ МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА ТИТАНА И ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ ТИТАНА

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, К.Ю. Прокопчик
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь,
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, kir.prokopchik@gmail.com

Рассматривается структурная схема установки для комбинированного магнетронно-лазерного нанесения покрытий. В условиях одновременного реактивного магнетронного распыления и лазерной эрозии титана анализируются электрические характеристики магнетронного разряда. Установлено образование инициируемого лазерной плазмой импульсного дугового разряда и определено влияние условий осаждения на электрические характеристики этого разряда. Приведены условия комбинированного формирования пленочных покрытий на основе оксида титана.

Введение

Технологии нанесения пленочных покрытий широко используют магнетронное распыление и осаждение эрозионной лазерной плазмы. Формирование покрытий на одной подложке одновременно этими двумя методами может привести к новым свойствам покрытий. Основной особенностью такого совмещения является использование плазменных потоков, которые существенно отличаются по энергетике и плотности, по временным характеристикам воздействия на подложку и наличию в формируемом покрытии нано- и микро-размерных включений. Проведенные к настоящему времени исследования по магнетронно-лазерному осаждению немногочисленны и были связаны с получением и исследованием свойств композиционных покрытий на основе многослойных металлокерамических структур типа $Ti-Ti_xC_y$ на керамике [1], пленок SiC_x [2], TiC и $TiCN$ [3], нанокристаллических соединений углерода и алмазоподобных пленок [4]. Эффективность использования комбинированного магнетронно-лазерного осаждения для указанных выше и других приложений непосредственно связана с возможностями контроля и управления процессом формирования каждого из потоков, а также с особенностями взаимного их влияния в условиях комбинации потоков, что и явилось предметом наших исследований.

Экспериментальная установка и методика эксперимента

Установка комбинированного магнетронно-лазерного нанесения покрытий содержала следующие структурные блоки: вакуумная камера с системой откачки и подачи рабочих газов; расположенные в камере магнетрон, лазерная мишень и подложкодержатель; двухимпульсный лазер с системой ввода, фокусировки и сканирования лазерного луча по поверхности мишени; блок управления расходом аргона и реактивного газа; блок регистрации оптических эмиссионных характеристик плазменного потока; блок регистрации электрических характеристик магнетронного разряда.

Нами использован малогабаритный магнетронный распылитель с плоским титановым катодом диаметром 5 см, питаемый источником постоянного тока при мощности разряда 50-300 Вт.

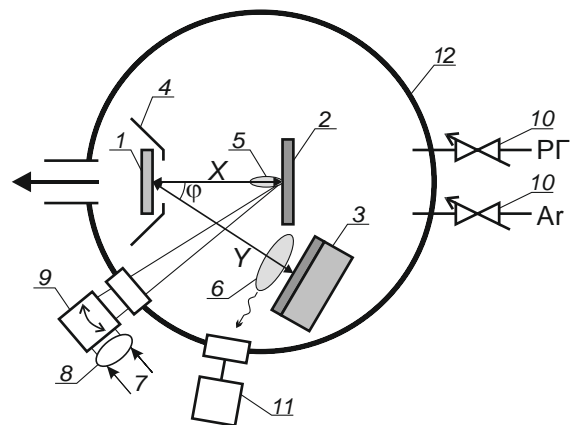


Рис. 1. Схема реализации методики магнетронно-лазерного осаждения: 1 – подложка, 2 – лазерная мишень, 3 – магнетрон, 4 – экран, 5 и 6 – лазерная и магнетронная плазма, 7 – лазерный луч, 8 и 9 – фокусирующая линза и устройство сканирования, 10 – управляемые натекатели аргона и кислорода, 11 – датчик оптической системы управления расходом реактивного газа (кислорода), 12 – вакуумная камера.

Лазерная плазма формировалась с помощью двухимпульсного лазера LS-2134D, работающего в однократном и частотном режиме 1–10 Гц на длине волны 532 нм с длительностью отдельного импульса 12 нс. Для изучения спектральных характеристик лазерной и магнетронной плазмы использован спектрометр S100 с монохроматором МДР-12 с ПЗС линейкой. Динамика электрических параметров магнетронного разряда и излучения лазерной плазмы регистрировалась цифровым осциллографом В-483 с временным разрешением 50 нс.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Формирование потока лазерной плазмы в процессах комбинированного нанесения покрытий должно проводиться в диапазоне давлений, которое определяется технологиями магнетронного распыления и обычно лежит в интервале от десятых долей до единиц Паскалей. Незначительность влияния давления на характеристики эрозионного факела при $P < 1$ Па подтверждают эмиссионные спектры лазерной плазмы, которые практически идентичны в диапазоне давлений 0.01-1 Па. В интервале давлении 1–100 Па на-

блюдается быстрый рост интенсивности спектральных линий. Интенсивность ионных линий Ti растет в 5.5–10 раз, причем максимальный рост наблюдается для линии с более высоким потенциалом возбуждения.

Характер эмиссионных оптических спектров лазерной плазмы существенно отличается от спектров магнетронного разряда. Основное отличие заключено в зарядовом составе плазмы. Преобладающим элементом спектра лазерной плазмы являются ионные линии титана, атомные линии наблюдаются в областях 478–493, 498–505 и 517–521 нм. В тоже время подавляющими элементами магнетронного разряда являются атомные линии титана и аргона. Наблюдаются отдельные относительно слабые ионные линии этих элементов, в основном, линии аргона.

Основным инструментом управления параметрами магнетронного разряда является его мощность. Нами установлено, что существенное влияние на характеристики потока может оказать потенциал металлического экрана перед подложкой (элемент 4 рис. 1). Заметное влияние потенциала наблюдается при его величине +(20–30) В.

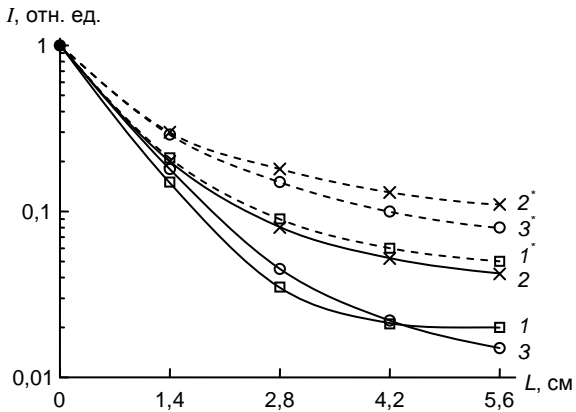


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральных линий плазмы магнетронного разряда вдоль его оси для заземленного экрана (1, 2, 3) и при его потенциале +25 В (1', 2', 3'). 1 – линии TiI, 2 – линии ArI, 3 – линия OI (777,3 нм).

На рис. 2 представлены распределения интенсивности атомных линий вдоль оси потока для случая заземленного экрана (потенциал анода) и для потенциала экрана +25 В. Напряжение горения разряда и его ток соответственно равны 395 В и 0,3 А. Зависимости получены в процессе нанесения пленки TiO₂ при расстоянии катод – подложка 7 см и нормированы на интенсивность линий прикатодной области, где влияние потенциала экрана мало. Зависимости для линий TiI и ArI получены в результате осреднения по нескольким линиям. Видно, что наличие потенциала приводит к значительному росту плотности возбужденных частиц с удалением от катода магнетрона. На расстоянии от катода 5,6 см интенсивность линии OI выросла почти в 6 раз, линий TiI – в 3 раза, линий ArI – в 2,5 раза. Такой рост плотности возбужденных атомов титана и кислорода может вызвать повышение их химической активности при взаимодействии потока с подложкой.

Это хорошо согласуется с результатами определения скорости роста пленки TiO₂. При потенциале экрана +25 В и равенстве остальных условий осаждения скорость роста в 1,2 раза выше нежели при заземленном экране. Кроме этого наличие потенциала экрана приводит к радиальному расширению излучающей области потока и соответственно проявляется как расширение области однородного покрытия на подложке.

На оптические спектры лазерной плазмы значительно влияет плотность мощности излучения на мишени. Увеличение плотности мощности в интервале 1.5–3.0 ГВт/см² приводит к росту интенсивности ионных линий с относительно высоким потенциалом возбуждения 6–8 эВ в 2.5–2.8 раза и в 1.7–2 раза для ионных линий с относительно низким потенциалом возбуждения 3–4 эВ. Интенсивность атомных линий практически не изменяется или незначительно падает. Это указывает на существенный рост относительного содержания ионной компоненты с ростом плотности мощности.

При формировании комбинированного плазменного потока обнаружен ряд закономерностей, связанных с влиянием лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. На рис. 3 представлены осциллограммы тока и напряжения магнетронного разряда при плотности мощности одноимпульсного лазерного излучения 3 ГВт/см², мощности магнетронного разряда 120 Вт и давлении аргона 0.5 Па.

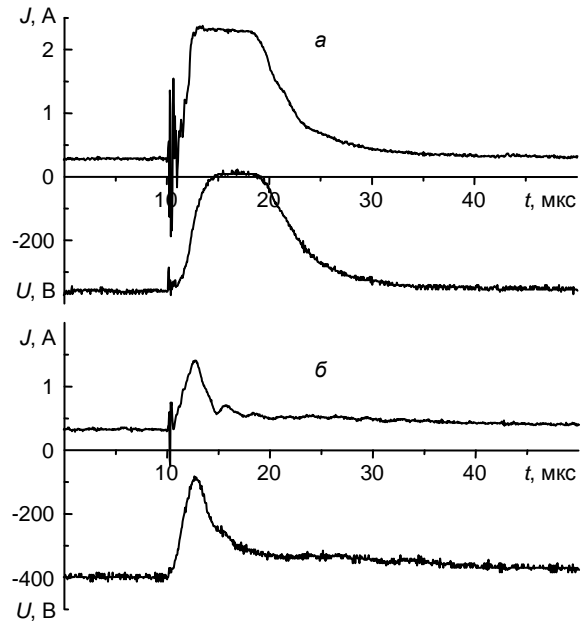


Рис. 3. Осциллограммы тока и напряжения магнетронного разряда при однократном воздействии лазерного излучения (а) и в частотном режиме генерации на частоте 5 Гц (б).

Видно, что при однократном воздействии лазерного излучения на мишень возникновение лазерной плазмы сопровождается формированием разряда с низким напряжением горения, равным разности потенциалов между катодом и экраном (–5–15) В, которое характерно для дуговых разря-

дов. Следствием этого является кратковременное шунтирование магнетронного разряда. Дуговой разряд возникает при плотности мощности лазерного излучения $W > 0.5 \text{ ГВт/см}^2$. Для значений W в интервале $0.5\text{--}1.5 \text{ ГВт/см}^2$ полного шунтирования (спад напряжения до единиц вольт) не достигается. При $W > 1.5 \text{ ГВт/см}^2$ амплитуда тока достигает насыщения, величина которого определяется внутренним сопротивлением источника питания. Длительность шунтирующего разряда, определенная по уровню 0.1, растет от 5 до 25 мкс в диапазоне значений W $0.5\text{--}2.5 \text{ ГВт/см}^2$ и далее достигает насыщения величиной около 30 мкс.

По сравнению с однократным режимом генерации лазерного излучения переход к частотному режиму и сканированию по поверхности мишени сопровождается следующими особенностями. Ток шунтирующего разряда уменьшается до $1.5\text{--}3.5$ раза, а его длительность снижается до значений $5\text{--}15$ мкс и слабо зависит от частоты импульсов в интервале $2\text{--}10$ Гц. Амплитуда напряжения горения увеличивается до значений $60\text{--}280$ В, растет в этом интервале с ростом частоты лазерных импульсов и падает с ростом плотности мощности лазерного излучения.

Такое поведение параметров разряда указывают на снижение степени шунтирования магнетронного разряда и его можно рассматривать как переходной от дугового к тлеющему [5]. В частотном режиме облучения лазерной мишени снижается воспроизводимость величины тока и напряжения горения переходного разряда. Отклонение амплитуды тока достигало 50 % от ее среднего значения. Это быстрее всего связано с условиями формирования катодного пятна. При фокусировке лазерного излучения на отдельную мишень катодное пятно не привязано к лазерному эрозивному пятну, а формируется в произвольных местах поверхности катода магнетрона, которые могут отличаться электрофизическими свойствами.

Полученные результаты свидетельствуют, что шунтирующий дуговой разряд влияет на характеристики комбинированной плазмы.

Рассмотренная выше методика магнетронно-лазерного формирования пленочных покрытий была использована как для отдельного магнетронного нанесения пленок оксида титана и ла-

зерного нанесения пленок титана, так и для комбинированного формирования покрытия в следующих условиях. Геометрия расположения элементов 1, 2 и 3 (рис. 1): $X = 40$ мм, $Y = 70$ мм, $\varphi = 25^\circ$. Мощность магнетронного разряда 120 Вт. Плотность мощности лазерного излучения на мишени $9 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ при двухимпульсном режиме излучения с частотой 2 Гц на длине волны 532 нм. Область сканирования излучения на мишени $1 \times 1 \text{ см}^2$. Давление аргон-кислородной смеси газов 0.8 Па. Расход кислорода задавался оптической системой управления и соответствовал магнетронному осаждению TiO_2 со скоростью осаждения 8 нм/мин. Время осаждения 30–60 мин. Полученные покрытия можно рассматривать как массив нано- и микроразмерных металлических частиц титана в диэлектрической оксидной матрице.

Заключение

Формирование комбинированного магнетронно-лазерного плазменного потока при плотности мощности лазерного излучения более 0.5 ГВт/см^2 сопровождается образованием импульсного дугового разряда, который шунтирует магнетронный разряд и влияет на характеристики комбинированного потока. Степень влияния шунтирующего разряда зависит от плотности мощности лазерного излучения и режима его генерации (однократный или частотный). Комбинированный плазменный поток позволяет формировать покрытия, представляющие собой массив нано- и микроразмерных металлических частиц в диэлектрической оксидной матрице.

Список литературы

1. Voevodin A.A., Fitz T.A., Hu J.J., Zabinski J.S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P.1434.
2. Jones J.G., Voevodin A.A. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 184. P.1.
3. Voevodin A.A., Hu J.J., Fitz T.A., Zabinski J.S. // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 146-147. P.351.
4. Jelinek M., Kocourek T., Zemek J., Novotný M., Kadlec J. // Appl. Phys. A. 2008. V. 93. P. 633.
5. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 575с.

COMBINED MAGNETRON DEPOSITION OF TITANIUM OXIDE AND OF TITANIUM LASER PLASMA

A.P. Burmakou, V.N. Kuleshov, K.Yu. Prokopchik
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus,
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, kir.prokopchik@gmail.com

The structure chart of the installation for the combined magnetron-laser deposition of coatings is considered. The electrical characteristics of the magnetron discharge are analyzed under the conditions of the simultaneous reactive magnetron sputtering and laser erosion of titanium. The formation of the pulse arc discharge that is initiated with the laser plasma is established. The influence of the deposition conditions on the electrical characteristics of this discharge is determined. The conditions of the combined forming of the film coatings on basis of titanium oxide are represented.

ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОНОВ С МНОГОДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

М.С. Воробьев¹⁾, В.Н. Девятков¹⁾, Н.Н. Коваль^{1, 2)},
Т.В. Коваль²⁾, Нгуен Вао Хынг²⁾, С.А. Сулакшин¹⁾

¹⁾Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск, 634055, Россия

²⁾Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия

vorobyovms@yandex.ru, vlad@opee.hcei.tsc.ru, koval@opee.hcei.tsc.ru,
tvkoval@mail.ru, baohung.ng@gmail.com, sulakshinsa@yandex.ru

Источник электронов с сеточным плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления (10-40 мПа) с длительностью импульсов тока пучка в сотни микросекунд предназначен для исследований воздействия плотных пучков на материалы и изделия. Под действием постоянного ускоряющего напряжения до 90 кВ, приложенного между сеточным плазменным катодом и ускоряющим электродом, совмещенным с трубой дрейфа длиной 750 мм, происходит извлечение электронов из плазмы. Показано, что в рассматриваемой системе предельные параметры электронного пучка ограничены суммарной его энергией на уровне около 5 кДж, при превышении которой происходит электрический пробой ускоряющего промежутка. Поиску оптимального диапазона параметров, при которых пучок обладает максимальными параметрами при транспортировке и выявлению механизма электрического пробоя высоковольтного ускоряющего промежутка посвящена данная работа.

В Институте сильноточной электроники СО РАН ведутся работы по созданию источника электронов с сеточным плазменным катодом на основе многодугового разряда низкого давления (10-40 мПа) с длительностью импульсов тока пучка в сотни микросекунд, предназначенного для исследований по воздействию плотных пучков на материалы и изделия. Эмитирующая электроны плазма генерировалась с помощью шести электродуговых плазмогенераторов, расположенных в плазменном катоде диаметром 800 мм и длиной 180 мм с эмиссионным сеточным окном диаметром 140 мм. Под действием постоянного ускоряющего напряжения до 90 кВ, приложенного между плазменным катодом с сеточной стабилизацией границы плазмы и ускоряющим электродом, совмещенным с трубой дрейфа длиной 750 мм, происходит извлечение электронов из плазмы и их ускорение до энергии, соответствующей приложенному напряжению. Эксперименты проводились как без внешнего магнитного поля, так и в продольном ведущем магнитном поле, формируемом системой из системы катушек, размещенных в области дрейфа пучка (рис. 1).

Основной проблемой, возникающей при генерации интенсивных электронных пучков, является электрический пробой ускоряющего промежутка, который ограничивает рабочий диапазон ускоряющих напряжений. Уменьшение концентрации пучковой плазмы приводит не только к уменьшению тока коллектора, но и к смене полярности тока коллектора на переднем фронте импульса тока разряда за счет ионного тока на коллектор и ионно-электронной эмиссии с его поверхности. С увеличением ускоряющего напряжения увеличивается время формирования плазменного канала и плотность газа, десорбированного с поверхности коллектора, что наряду с увеличением коэффициента ионно-электронной эмиссии приводит к дальнейшему росту тока пучка и, как следствие,

пробой ускоряющего промежутка.

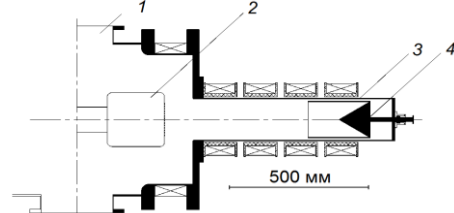


Рис. 1. Упрощенная схема источника электронов с сеточным плазменным катодом: 1 – вакуумная камера, 2 – плазменный эмиттер, 3 – труба дрейфа, 4 – цилиндр Фарадея.

Основные причины нестабильностей тока связаны с процессами, происходящими в двойном электрическом слое между разрядной и пучковой плазмой. Положение границы эмиссионной плазмы в ячейках сетки обеспечивает эффективную эмиссию электронов с открытой поверхности разрядной плазмы при выполнении равенства $\varphi = U$ и замыкании основной части электронной компоненты тока разряда через ее ячейки в ускоряющий промежуток. Потенциал плазмы φ определяется из условия непрерывности тока в плазменном катоде в режиме эмиссии с открытой плазменной поверхности; потенциал $U = CU_a^{1/4} I_b^{1/2}$ характеризует поле ускоряющего промежутка, проникающее в ячейки сетки, $C = \text{const}$, I_b – ток пучка, U_a – ускоряющее напряжение. Если $\varphi > U$, то весь ток разряда замыкается в ускоряющий промежуток, что зачастую вызывает пробой ускоряющего промежутка.

В источнике без ведущего магнитного поля максимальное напряжение U_{cr} без пробоя ускоряющего промежутка падало с ростом тока пучка. Так, при давлении аргона 30 мПа и при токе коллектора 750 А напряжение пробоя $U_{cr} = 20$ кВ.

При работе источника с магнитным полем ионы пучковой плазмы замыкаются на трубу дрейфа поперек линий ведущего магнитного поля,

величина ионного тока зависит от величины магнитного поля и ускоряющего напряжения. Электроны пучка и плазмы уходят на коллектор вдоль силовых линий ведущего магнитного поля. Оптимизированная конфигурация магнитного поля позволила стабилизировать электронный пучок с амплитудой тока до 1 кА при длительности 100 мкс на полувысоте при начальном ускоряющем напряжении 70 кВ, пучок транспортируется в продольном магнитном поле (350 Гс) на расстояние до 750 мм от эмиссионной сетки плазменного катода. На рис. 2 показаны характерные осциллограммы токов.

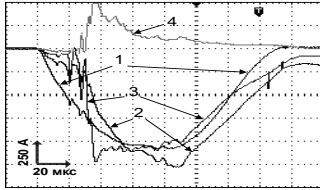


Рис. 2. Характерные осциллограммы токов: 1 – ток разряда; 2 – ток ускоряющего промежутка; 3 – ток коллектора; 4 – ток трубы дрейфа; $U_a=70$ кВ, $p=20$ мПа.

Как и в случае без магнитного поля, электрический пробой высоковольтного промежутка связан с достижением порогового значения ускоряющего напряжения U_{cr} , которое зависит от магнитного поля, давления газа и тока разряда. Так при давлении 40 мПа напряжение $U_{cr}=90$ кВ достигается при токе разряда 500 А, при токе разряда $I_p=1000$ А критическое напряжение составляет $U_{cr}=50$ кВ. При давлении 20 мПа, $U_{cr}=70$ кВ и $I_p=1000$ А энергосбережение электронного пучка около 5 кДж.

Одной из особенностей источников электронов с плазменным сеточным катодом [1-3] является наличие диапазона параметров (плотность тока эмиссии единицы A/cm^2 , $B=100-300$ Гс, $p=15-40$ мПа), при котором источник работает в режиме усиления тока эмиссии благодаря ионно-электронной эмиссии с поверхности эмиссионного электрода. В рассматриваемом источнике при

$B=225$ Гс и давлении 40 мПа ток эмиссии электронов 600 А достигался при $U_{cr}=60$ кВ при $I_p=250$ А. Однако в этом режиме источник имеет значительную нестабильность тока и низкую электрическую прочность ускоряющего промежутка.

Численное моделирование методом крупных частиц показало, что токопрохождение пучка в пространстве дрейфа и распределение плотности тока пучка на коллекторе зависят от энергии и тока электронов пучка, величины и конфигурации ведущего магнитного поля, давления газа. Показано, что при формировании пучка формируется неоднородный плазменный канал, обуславливающий распределение плотности тока пучка на коллекторе с явно выраженным максимумом на оси симметрии пучка. На рис. 3 показаны отдельные траектории электронов.

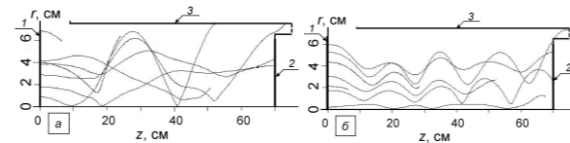


Рис. 3. Некоторые траектории электронов пучка в канале транспортировки, а – $B=0$ Гс, б – $B=350$ Гс, 1 – эмиттер, 2 – коллектор, 3 – труба дрейфа.

Рассматриваемый источник электронов использовался для импульсного переплава поверхности металлической мишени с целью ее закалки из расплавленного состояния.

Экспериментальная часть работы выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00091).

Список литературы

1. Devyatkov V.N., Koval N.N. // Journal of Physics: Conference Series 552 0102014.
2. Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. // IEEE Transactions on Plasma Science 2009. V. 37. Issue 10. P. 1890-1986.
3. Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Koval N.N., Teresov A.D. // J Technical Physics Letters. 2010. V. 36. Issue 2. P. 158-161.

ELECTRON SOURCE WITH A MULTIPLE-ARC PLASMA CATHODE FOR SURFACE MODIFICATION OF MATERIALS AND PRODUCTS

Maxim Vorobyov¹, Vladimir Devyatkov¹, Nikolai Koval^{1,2},
Tamara Koval², Nguyen Bao Hung², Stepan Sulakshin¹

¹Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Akademicheskoy avenue 2/3, Tomsk, Russia

²Tomsk National Research Polytechnic University, 634050, Lenina avenue 30, Tomsk, Russia

vorobyovms@yandex.ru, vlad@opee.hcei.tsc.ru, koval@opee.hcei.tsc.ru,

tvkoval@mail.ru, baohung.ng@gmail.com, sulakshinsa@yandex.ru

The electron source with the grid plasma cathode based on multiple arc discharge at a low pressure (10-40 mPa) and a beam current pulse duration of hundreds of microseconds is intended for studies on the effects of dense beams on materials and products. The electron-emitting plasma is generated by six electroarc plasma generators located in the plasma cathode with a diameter of 800 mm and a length of 180 mm and with a grid emission window diameter of 140 mm. Under the influence of a constant accelerating voltage up to 90 kV applied between the plasma cathode with grid stabilization of the plasma boundary and the accelerating electrode combined with a drift tube length 750 mm, electrons are extracted from the plasma and accelerated to an energy corresponding to the applied voltage. The insertion of a longitudinal magnetic field is necessary to form and transport the electron beam and allows to decrease the beam current losses on the walls of specified electrodes, and as a consequence, to increase beam limited parameters. It is shown that in this system the discharge limited parameters of electron beam are restricted by its total energy at a level of about 5 kJ, above which the electric breakdown will occur in accelerating gap. This work deals with finding the optimum pressure range in which the beam has maximum parameters when transporting it into a longitudinal magnetic field, and identifying the mechanism of electrical breakdown of the high-voltage accelerating gap.

АДАПТАЦИЯ ПАКЕТОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ РАСЧЕТОВ НА GPU ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

В.Е. Гусаков¹⁾, В.И. Белько²⁾, Н.Н. Дорожкин²⁾

¹⁾ГНПО Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь, gusakov@ifftp.bas-net.by

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, belko@bsu.by, dorozhkin@bsu.by

В настоящей работе рассматривается адаптация пакетов квантовой химии Quantum Espresso и LASTO для расчетов электронной структуры сложных твердотельных систем, в частности, защитных покрытий на основе нитридов переходных металлов, с использованием графических процессоров серии GeForce и технологии NVIDIA CUDA.

Введение

В последние годы использование графических процессоров (GPU) для научных расчетов находит все более широкое применение. Для вычислений на GPU компанией NVIDIA разработана специальная технология программирования CUDA – расширение языка программирования C. Для решения сложных научных задач обычно применяются вычислительные кластеры, содержащие тысячи и даже десятки тысяч CPU и сотни GPU. Разумеется, вычисления на таких кластерах являются весьма дорогостоящими. При этом многие интересные с научной и практической точки зрения задачи можно успешно решать и на современных многоядерных персональных компьютерах с процессорами фирм Intel и AMD и относительно недорогими видеокартами GeForce серий GTX 600-900.

Следует, однако, отметить, что прирост производительности при использовании GPU зависит от ряда факторов, которые следует принимать во внимание: 1) задача должна хорошо распараллеливаться на большое количество потоков, а взаимодействие между потоками должно отсутствовать или быть слабым; 2) одни и те же инструкции применяются к огромным массивам данных; 3) в алгоритмах желательно избегать множественного ветвления и сложных для обработки операций: деление, возведение в отрицательную степень, вычисления математических функций т.д. Именно такие вычисления характерны для программ квантовой химии.

Основная часть

В настоящей работе выполнена адаптация пакета Quantum Espresso [2] для расчетов с использованием графических процессоров и технологии CUDA, а также пакета LASTO, реализующего линейный метод присоединенных слэйтеровских орбиталей (ЛПСО). Пакет LASTO написан на языке FORTRAN-90 и является собственной разработкой.

Конфигурация системы для тестирования:

1. Системная плата ASUS H87M-PRO;
2. Процессор Intel® Core™ i7-4770K CPU 3,4 ГГц;
3. Память 16 Гб DDR3 PC6400;
4. Видеокарта NVIDIA GeForce GTX 660, 1032.5 МГц, 2047.7 МБ;
5. HDD WDC WD10003FZEX-0 1000 Гб;
6. Linux x86 64-бит, NVIDIA CUDA: 6.0, 6.5.

Адаптация пакета Quantum Espresso для данной конфигурации осуществлялась с использованием компиляторов фирмы Intel (30-дневная пробная версия).

Предварительно изучалось быстродействие GPU на примере умножения матриц (компилятор pgi fortran 2014, пробная версия). Результаты показаны на рисунке 1. Эффективность применения вычислений на GPU для матриц высокой размерности очевидна.

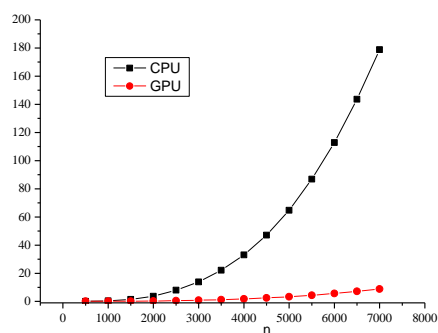


Рис. 1. Умножение матриц (двойная точность) с помощью процедуры dgemm из библиотеки BLAS; n – порядок матриц, k-точка в зоне Бриллюэна.

Возможность применения графических процессоров и технологии CUDA для высокопроизводительных вычислений в квантовой химии с помощью пакета Quantum Espresso изучена на примере самосогласованных расчетов электронной структуры твердого раствора $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$, содержащего 64 атома в элементарной ячейке. Такие твердотельные структуры широко используются в качестве защитных покрытий.

Учитывая большое количество атомов в элементарной ячейке, расчеты проводились с использованием одной k-точки (Г-точка).

Для твердого раствора $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ оценка проводилась по 40 итерациям одной петли самосогласования как при использовании только CPU, так и при вычислениях с помощью GPU. Результаты расчетов приведены на рисунках 2 и 3.

Анализ результатов расчетов позволяет сделать вывод, что оптимальным будет вариант 1 MPI+GPU, приводящий к ускорению выполняемой задачи в 1.37 раза по сравнению с одним MPI

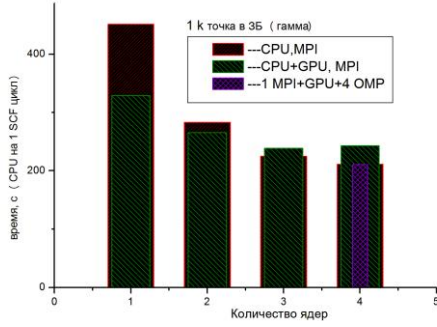


Рис. 2. Время выполнения петли самосоогласования для твердого раствора $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$.

процессом. Остальные ядра следует загружать другими задачами.

В методе линейных присоединенных слэтеровских орбиталей волновая функция представляется как линейная комбинация так называемых присоединенных слэтеровских орбиталей [3, 4]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_N c_N \Psi_N(\vec{r}) \quad (1)$$

где

$$\Psi_N(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_v} e^{i\vec{k}\vec{R}_v} \phi_{nlm}(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_v), \quad (2)$$

здесь индекс $N = \{i, nlm\}$, \vec{r}_i — позиция i -го атома в элементарной ячейке, \vec{R}_v — вектор решетки, а функции $\phi_{nlm}(\vec{r})$ — слэтеровские орбитали вне МТ-сфер и точные решения радиального уравнения Шредингера внутри МТ-сфер, гладко присоединенные к слэтеровским орбиталам на границе МТ-сфер:

$$\Psi_N = \begin{cases} \chi_N(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \frac{1}{v} \sum_{\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} \tilde{\phi}_N(\vec{k} + \vec{g}) \times \\ \quad T_i(\vec{g}), \quad \vec{r} \in \Omega_2 \\ \varphi_N(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \frac{1}{v} e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{r}_k)} \times \\ \quad \sum_{\Lambda} [\beta_{N,k\lambda} g_{k\lambda}(\vec{r}_k) + \alpha_{N,k\lambda} \dot{g}_{k\lambda}(\vec{r}_k)] Y_{\Lambda}(\vec{r}_k), \quad r \in \Omega_1 \end{cases} \quad (3)$$

Здесь N_c — число элементарных ячеек в кристалле, V — объем элементарной ячейки, \vec{k} — волновой вектор, \vec{g} — вектор обратной ячейки, α и β — матрицы разложения решения радиального уравнения в i -й сфере по решениям в k -х сферах, которые находятся из условия непрерывности базисной волновой функции и ее производной на поверхности i -сферы; $g_{k\lambda}$ и $\dot{g}_{k\lambda}$ — это решение радиального уравнения и соответствующая энергетическая производная решение

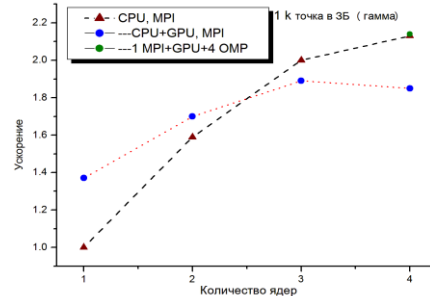


Рис. 3. Ускорение выполнения петли самосоогласования для твердого раствора $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ при использовании GPU.

радиального уравнения для k -го атома и орбитального квантового числа λ ; Y_{Λ} — сферическая гармоника, Λ — совокупность индексов $\{\lambda\mu\}$, Ω_1 — область внутри МТ-сфер или область первого типа, а Ω_2 — область вне МТ-сфер или область второго типа и структурный фактор $T_i(\vec{g}) = e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}_i}$, а $\tilde{\phi}_N$ представляет собой трехмерный Фурье-образ слэтеровской орбитали [3]. Коэффициенты α и β , необходимые для гладкой сшивки базисных функций на поверхности МТ-сфер, приведены в [5].

Выражение для матричных элементов оператора Гамильтона имеет следующий вид [5,6]:

$$H_{NN'} = \varepsilon \sum_{\vec{r}_k, \lambda} [\beta_{N,k\lambda}^* \beta_{N',k\lambda} + \alpha_{N,k\lambda}^* \alpha_{N',k\lambda} \langle \dot{g}_{k\lambda} | \dot{g}_{k\lambda} \rangle] + \frac{1}{v} \sum_{\vec{g}} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \tilde{\phi}_{N'}^j(\vec{g} + \vec{k}) e^{i\vec{g}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \left(|\vec{g} + \vec{k}|^2 \right) - \frac{1}{v^2} \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \tilde{\phi}_{N'}^j(\vec{g}' + \vec{k}) e^{i\vec{g}\vec{r}_i} e^{-i\vec{g}'\vec{r}_j} \times \sum_{\vec{r}_k} ((\vec{g} + \vec{k})(\vec{g}' + \vec{k})) 4\pi R_k^2 \frac{J_1(|\vec{g}' - \vec{g}| R_k)}{|\vec{g}' - \vec{g}|} e^{i(\vec{g} - \vec{g}')\vec{r}_k} + \sum_{\Lambda \vec{r}_k} (R_{MT}^k)^2 \left[g_{k\lambda}^* \dot{g}_{k\lambda} (\beta_{N,k\lambda}^* \alpha_{N',k\lambda} + \alpha_{N,k\lambda}^* \beta_{N',k\lambda}) + g_{k\lambda}^* g_{k\lambda}' \beta_{N,k\lambda}^* \beta_{N',k\lambda} + \dot{g}_{k\lambda}^* \dot{g}_{k\lambda}' \alpha_{N,k\lambda}^* \alpha_{N',k\lambda} \right] \quad (4)$$

Матричные элементы матрицы перекрывания получаются в результате замены оператора Гамильтона на единичный оператор:

$$O_{NN'} = \sum_{\vec{r}_k, \lambda} [\beta_{N,k\lambda}^* \beta_{N',k\lambda} + \alpha_{N,k\lambda}^* \alpha_{N',k\lambda} \langle \dot{g}_{k\lambda} | \dot{g}_{k\lambda} \rangle] + \frac{1}{v} \sum_{\vec{g}} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \tilde{\phi}_{N'}^j(\vec{g} + \vec{k}) e^{i(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\vec{g}} - \frac{4\pi}{v^2} \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \tilde{\phi}_{N'}^j(\vec{g}' + \vec{k}) \times \sum_{\vec{r}_k} e^{i\vec{g}(\vec{r}_i - \vec{r}_k)} e^{i\vec{g}'(\vec{r}_k - \vec{r}_j)} (R_{MT}^k)^2 \frac{J_1(|\vec{g}' - \vec{g}| R_{MT}^k)}{|\vec{g}' - \vec{g}|} \quad (5)$$

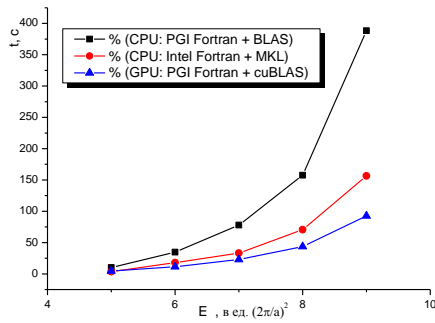


Рис. 4. Ускорение вычисления матричных элементов для структуры TiC при использовании GPU.

В методе ЛПСО основные временные затраты связаны с вычислением матричных элементов. «Узким местом» метода является необходимость вычисления двойных сумм по векторам обратной решетки (третьи слагаемые в формулах (4), (5)).

Заметно уменьшить время расчета матричных элементов можно, если переписать слагаемые, содержащие двойные суммы в формулах (4) и (5), следующим образом:

$$-\frac{1}{v^2} \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} (\square) = \sum_{\vec{g}} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \sum_{\vec{g}'} H_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k}) \tilde{\phi}_N^j(\vec{g}' + \vec{k})$$

$$= \sum_{\vec{g}} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \sum_{\vec{g}'} H_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k}) \tilde{\phi}_N^j(\vec{g}' + \vec{k}), \quad (6)$$

$$-\frac{1}{v^2} \sum_{\vec{g}, \vec{g}'} (\square) = \sum_{\vec{g}} \tilde{\phi}_N^{i*}(\vec{g} + \vec{k}) \times$$

$$\dots \sum_{\vec{g}'} O_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k}) \tilde{\phi}_N^j(\vec{g}' + \vec{k}) \quad (7)$$

где $H_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k})$ и $O_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k})$ – эрмитовы матрицы.

Таким образом, вычисление двойных сумм сводится к стандартным операциям линейной алгебры: умножению эрмитовых матриц на вектор и вычислению скалярного произведения векторов.

Для этих операций существует стандартная библиотека BLAS и имеются высоко оптимизированные библиотеки: MKL, ACML, GOTO, ATLAS. Использование этих библиотек позволяет увеличить скорость вычислений в 2-3 раза.

Использование GPU может дать заметное ускорение, если в вычислениях нет сложных операций, а именно такая ситуация и реализуется при перемножении матриц. Поэтому часть кода, ответственная за вычисление матричных элементов по формулам (6) и (7), была переписана с использованием технологии CUDA и библиотеки cuBLAS, позволяющей производить матричные операции.

Тестирование пакета LASTO выполнено для расширенной элементарной ячейки карбида титана, содержащего 8 атомов в ячейке. На рисунке 4 приведено время вычисления двойных сумм в матричных элементах в зависимости от энергии обрезания плоских волн E_{cut} .

Заключение

С использованием технологии CUDA пакеты квантовой химии Quantum Espresso и LASTO адаптированы для вычислений на GPU. Применение GPU позволяет ускорить расчеты электронной структуры при использовании обоих пакетов. Особенно эффективно ускоряются расчеты электронной структуры систем с большим количеством атомов в элементарной ячейке при использовании пакета LASTO (в несколько раз).

Список литературы

1. <http://www.nvidia.ru/object/tesla-server-gpus-ru.html>.
2. <http://www.quantum-espresso.org>.
3. Davenport J.W. // Phys. Rev. 1984. V. B26. P.2896-2904.
4. Davenport J.W., Weinert M., Watson R.E. // Phys. Rev. 1985. V. B32. P. 4876-4882.
5. Якутович Н.Г., Дорожкин Н.Н., Анищик В.М., Новыш Б.В. // ФТТ. 2000. Т. 42, вып. 11. С. 1943-1947.
6. Гурский Л.И., Дорожкин Н.Н., Якутович Н.Г., Новыш Б.В. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2001. № 3. С.62-67.

ADAPTATION OF QUANTUM CHEMISTRY SOFTWARE FOR THE ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS ON GPU FOR SOLID-STATE SYSTEMS

V.E. Gusakov¹, V.I. Belko², N.N. Dorozhkin²

¹Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus,
P. Brovki str., 19, Minsk, 220072, Belarus, gusakov@ifttp.bas-net.by

²Belarusian State University,
Nezavisimosti av. 4, 220030, Minsk, Belarus, belko@bsu.by, dorozhkin@bsu.by

We report on adaptation of quantum chemistry software - Quantum Espresso and LASTO - for the electronic structure calculations for the complex solid-state system on the GeForce series GPUs using the NVIDIA CUDA technology. Specifically, protective covering based on transition metal nitrides are considered.

ГИБКИЕ МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА

С.Е. Демьянов¹⁾, А.В. Петров¹⁾, Е.Ю. Канюков¹⁾,
А.Л. Козловский^{2, 3)}, К.К. Кадыржанов²⁾, М.В. Здоровец^{2, 3)}

¹⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,

ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, demyanov@physics.by, petrov@physics.by, ka.egor@mail.ru

²⁾Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, 050032, Казахстан,

artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, mzdorovets@gmail.com

³⁾Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

Разработаны тонкопленочные структуры с нанопорами в полиимиде, заполненными проводящим материалом, на основе которых созданы действующие макеты гибких микроэлектронных устройств (индуктор, трансформатор, конденсатор). Микроиндуктор имеет трехмерную конфигурацию с толщиной и шириной витка 10 мкм и 100 мкм, соответственно, и индуктивность $\sim 3 \times 10^{-4}$ Гн при добротности, равной 8, на частоте 0.2 ГГц. Высокочастотный микротрансформатор напряжения состоит из двух обмоток с соотношением витков 1:1.5. Испытания показали его работоспособность в интервале частот $10^7 - 10^9$ Гц с коэффициентом связи около 90 %. Микроконденсатор характеризуется практически независимой от частоты емкостью порядка 0.5-0.6 пФ при частотах до 1 ГГц. Показано, что конструирование элементов электрических цепей на гибкой подложке дает возможность их использования на сложнопрофильных и подвижных поверхностях с одновременным уменьшением массогабаритных показателей.

Введение

В последние годы активно проводятся работы по созданию микроэлектронных устройств, что связано с развитием таких технологий, как ионно-лучевое напыление, гальванопластика и фотолитография [1-4]. При этом микроприборы, как правило, формируются послойно на твердой подложке (преимущественно кремниевой), с использованием прослоек из изолирующего материала, что позволяет получать планарные устройства площадью в несколько квадратных миллиметров, и толщиной несколько сотен микрон. Они используются в биологических и медицинских приборах, компьютерах [4-6], при создании исследовательского оборудования [1-3], а также в системах связи и аэрокосмических разработках [4].

Недостатком таких приборов является жесткость, что усложняет их использование на сложнопрофильных и подвижных поверхностях. Конструирование элементов электрических цепей на гибкой подложке позволяет решить эту проблему. В связи с этим задача создания «гибкой электроники» является одной из наиболее актуальных для современного материаловедения и микроэлектроники [6-8].

Среди развиваемых в настоящее время способов получения подобных элементов особое место занимает так называемая ядерная технология, основанная на облучении материалов (прежде всего диэлектриков) высокоэнергетичными тяжелыми ионами с образованием сильно разупорядоченных зон диаметром несколько нанометров [9-10]. Возможность их селективного вытравливания позволяет сформировать каналы с аспектным отношением (отношение диаметра к ширине) до 10000 [10]. Заполнение каналов различными веществами дает возможность создания структур сложной геометрии на гибкой диэлектрической подложке [11-14]. Наиболее подходящим материалом является полиимид, так как он выдерживает температуры до 400–500 °С без каких-либо химических и структурных изменений [11-12].

Технологические особенности

Относительно простым способом создания гибких микроэлектронных устройств по сравнению с существующими на сегодняшний день технологиями [2-5, 15-16] является использование в качестве основы пористой полиимидной пленки. Поры в полиимиде могут быть сформированы с использованием технологии треков быстрых тяжелых ионов [9-14]. Эта методика связана с формированием узких и протяженных областей радиационного повреждения в результате воздействия на вещество ионов с высокой энергией. Поры (протравленные ионные треки) различных форм и размеров формируются в облученном материале за счет химического воздействия специальных травителей, удаляющих материал в области треков с модифицированными свойствами. В нашем случае цилиндрические поры были получены в пленке полиимиды толщиной 20 мкм химическим травлением в растворе NaOCl латентных ионных треков, после ее облучения ионами аргона с энергией 350 МэВ и флюенсом 1×10^6 см⁻². В результате травления получалась матрица с порами со средним диаметром 2 мкм и плотностью 0.8×10^6 см⁻².

Для формирования обмотки микроиндуктора на полученную пористую полиимидную пленку при помощи термического напыления наносилась медь через специальные маски. Сначала с обеих сторон полиимидной пленки накладывались 2 идентичные маски с заданным количеством и расположением отверстий, которые, при напылении меди под углом $\sim 45^\circ$, формировали вертикальные столбики металла в порах, выполняющие роль переходных проводников между слоями обмотки. Далее, на одной из сторон полиимидной пленки с помощью маски под углом $\sim 90^\circ$ напылялись медные проводники, горизонтально соединяющие вертикальные столбики металла в порах. Таким способом была создана одна часть обмотки индуктора. Напыление меди для образования второй части обмотки производилось на обратной стороне полиимидной пленки с помощью маски, форма которой позволяла диагонально соединить межслойные металлические переемычки и

сформировать структуру обмотки индуктора в целом. В результате данных технологических операций получена обмотка микроиндуктора, имеющая трехмерную конфигурацию и состоящая из 7 витков толщиной 10 мкм при ширине витка 200 мкм и межвитковым зазоре 30 мкм.

Преобразование полученного индуктора в микротрансформатор производилось путем добавления второй обмотки, согласно описанной выше технологической схеме. Прототип микротрансформатора имел трехмерную конфигурацию и состоял из двух обмоток с числом витков 3 и 4. Толщина витков равнялась 10 мкм при ширине витка 100 мкм и межвитковым зазоре 30 мкм. Аспектное соотношение составило 3,3.

Создание высокочастотного микроконденсатора также производилось на основе гибкой диэлектрической пленки полиимида толщиной 20 мкм со сквозными цилиндрическими порами, на которой методом термического напыления меди через трафаретные маски создавалась структура микроконденсатора. На первом этапе с обеих сторон поверхности полиимидной пленки через трафаретные маски с заданным количеством и расположением отверстий методом термического напыления формировались несоединенные между собой две группы трёхмерных медных электродов, расположенных как на поверхности, так и в порах полиимидной пленки. Далее, на обе стороны полиимидной пленки с помощью трафаретной маски напылялись две плоские медные контактные площадки размером $1.5 \times 1 \text{ мм}^2$, что позволило сформировать конденсаторную структуру. Сконструированный таким образом микроконденсатор имел трехмерную конфигурацию и состоял из двух групп медных электродов, по 9 с каждой стороны полиимидной пленки. Ширина каждого из них составляла 50 мкм, толщина – 25 мкм с зазором между ними 50 мкм.

Функциональные характеристики

Для изучения частотных зависимостей прототипов микроэлектронных устройств в диапазоне 10 Гц – 1 ГГц, при комнатной температуре использовались векторные анализаторы импеданса HP4191 и HP4192. По результатам исследований определено, что микроиндуктор устойчиво функционирует при частотах до 500 МГц, однако его индуктивность сильно зависит от частоты. Величина индуктивности вначале уменьшается примерно на 2.5 порядка, а затем, при частотах выше ~ 50 кГц, она становится практически постоянной и достигает 0.3 мГн. Можно сделать вывод о том, что данная частотная зависимость связана с влиянием резистивных и емкостных потерь в системе, а также с влиянием электромагнитных полей рассеяния, появляющихся в микроиндукторе с увеличением частоты [12, 13].

Наблюдавшееся экспериментальное значение индуктивности (L) микроиндуктора согласуется с теоретической оценкой [17]:

$$L = \frac{\mu N^2 A}{2\pi r_c} \quad (1)$$

где μ – магнитная восприимчивость, которую в данном случае полагаем равной 1 Н/м; N – количество витков в обмотке, равное 7; A – поперечное сечение катушки, равное примерно $8 \times 10^{-9} \text{ м}^2$; r_c – радиус катушки, равный примерно 2×10^{-4} м. Таким образом, расчётное значение индуктивности составляет ~ 0.26 мГн.

Добротность микроиндуктора достигает максимального значения 7 при частоте 250 МГц, после чего она уменьшается до нуля при частотах ~ 1 ГГц, когда система теряет свои индуктивные свойства.

При измерении входного и выходного сигналов микротрансформатора для сигналов прямоугольной и синусоидальной формы различных частот в мегагерцовом диапазоне получено эффективное преобразование сигнала, которое сохраняется до около-гигагерцового диапазона, где постепенно проявляется смещение фаз между входным и выходным сигналами.

Коэффициент связи микротрансформатора оценивался согласно соотношению:

$$K = \frac{M}{\sqrt{L_p L_s}} \quad (2)$$

где L_p – индуктивность первичной обмотки, а L_s – индуктивность вторичной обмотки, и его значение лежало в пределах ~90%. Полученные результаты указывают на возможность использования микротрансформатора в интервале частот 10^6 – 10^9 Гц.

Результаты измерений характеристик микроконденсатора свидетельствуют о том, что его ёмкость в интервале частот от 10^6 до 10^7 Гц составляет 0,2 пФ, а в интервале от 10^7 до 10^9 Гц – находится в пределах от 0.5 – до 0.6 пФ. Результаты измерений хорошо согласуются с расчетами, проведенными в рамках «проволочной модели» [18], согласно которой выражение для емкости C_{wm} между двумя проволоками (металлом локализованным в порах) с учетом полей рассеяния имеет вид:

$$C_{wm} = \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon h}{\ln \left[\frac{d}{2r_0} + \sqrt{\left(\frac{d}{2r_0} \right)^2 - 1} \right]} \quad (3)$$

где h – длина проволоки (высота поры, 20 мкм), r_0 – радиус ионного трека, взятый равным 1 мкм, и d – расстояние между обкладками конденсатора (50 мкм). Важно заметить, что оценка согласно выражению (3) принимает во внимание только две противостоящих проволоки. Однако, в реальном устройстве имеется множество, противостоящих друг другу пор. Соответственно, для решения задачи с множеством пор необходимо ввести поправочный коэффициент:

$$S = \frac{l}{\sqrt{\Phi}} \quad (4)$$

где l – длина контактной области конденсатора, а Φ – плотность пор, которая в данном случае была равна 10^6 см^{-2} . Для получения искомой емкости конденсатора C , значение C_{wm} должно быть умножено на фактор S .

Заключение

На основании пористых полиимидных пленок, полученных с применением ионно-трековой технологии, созданы прототипы гибких микроэлектронных устройств со следующими параметрами: микроиндуктор – индуктивность на частоте 0,25 ГГц составляет 3×10^{-4} Гн при добротности 7; высокочастотный микротрансформатор напряжения – коэффициент связи $\sim 90\%$ в интервале частот $10^6 - 10^9$ Гц; микроконденсатор – ёмкость в интервале частот от 10^6 до 10^7 Гц составляет 0,2 пФ, а в интервале от 10^7 до 10^9 Гц – от 0,5 до 0,6 пФ. Все устройства имеют 3D конфигурацию с толщиной, соответствующей толщине полиимидной пленки (20 мкм) и латеральными размерами ~ 100 мкм. При последующей миниатюризации масок возможно уменьшение габаритов микроэлектронных устройств от размера $\sim 10^{-2}$ мм³ до $\sim 10^{-6}$ мм³, что позволит на полимерной пленки размером 5×5 мм² формировать более 50 микроэлектронных устройств.

Микроэлектронные устройства на основе нанопористой полиимидной пленки могут эффективно использоваться в компьютерных системах, в системах связи (в осцилляторах для телекоммуникационных систем) и в аэрокосмических проектах. Важными преимуществами использования данных систем являются их легкость, возможность крепления на сложнопрофильных поверхностях и высокая термическая стабильность [12-16]. Также следует отметить, что в настоящее время освоены технологии, позволяющие получать пористую пленку полиимида со сравнительно небольшими финансовыми затратами [10], т.е. стоимость создаваемых микроэлектронных устройств не будет превышать стоимости существующих аналогов на жесткой подложке.

Список литературы

1. Yamasawa K., Maruyama K., Hirohama I., Biringe P. // IEEE Trans. Magn. 1990. V. MAG-26. P.1204 – 1209.
1. Yamaguchi H., Sato Y., Kataoka T. // IEEE Transact. on Magn. 1992. V. 28. P. 2232-2234
2. Ahn C.H., Kim Y.J., Allen M.G. // IEEE Transact. on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 1994. V.A17. P.463-469
3. Park J.Y., Allen M.G. // Microelectronics International. 1997. V.14. P. 8 - 11
4. Basteres L., Mhani A., Valentin F., Karam J.-M. // US Patent No. 6,456,183 B1. 24.09.2002
5. Sekitani T., Zschieschang U., Klauk H., Someya T. // Nature Materials. 2010. V. 9. P. 1015-1022.
6. Zschieschang U., Ante F., Kern K., Klauk H., Yamamoto T., et al. // Advanced Materials. 2010. V. 22. P. 982-985.
7. Nakano Sh., Sekitani Ts., Yokota T., Someya T. // Applied Physics Letters. 2008. V. 92. P. 053302 – 053307.
8. Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers. Ed. by D.Fink. Heidelberg. Springer Series in Materials Science. V. 63. 2004.
9. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. // Российский химический журнал (Журнал Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. №5. С. 74–80.
10. Fink D., Petrov A.V., Rao V., Wilhelm M., et al. // Radiation Measurements. 2003. V. 36. P. 751 – 755.
11. Lindeberg M., Hjort K. // Sensors and Actuators. 2003. V. A105. P. 150-161.
12. Lindeberg M., Hjort K. // Microsystem Technologies. 2004. V. 10. P. 605 – 621.
13. Toulemonde M., Trautmann C., Balanzat E., Hjort K., Weidinger A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2004. V.36. P. 1 – 8.
14. Saidani M., Gijs M.A.M. // J. Micromech. Microeng. 2002. V. 12. P. 470 – 474.
15. Saidani M., Gijs M. // Journal of Microelectromechanical Systems. 2003. V. 12. № 2. P. 172 – 178.
16. Доброневский О.В. Справочник по радиоэлектронике, Киев «Вища школа», 1974.
17. K pfm ller K. Einführung in die theoretische Elektrotechnik, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1962 (in German).

FLEXIBLE MICROELECTRONIC DEVICES

Sergey Demyanov¹⁾, Alexander Petrov¹⁾, Egor Kaniukov¹⁾,
Artem Kozlovskiy^{2,3)}, Kairat Kadyrzhanov²⁾, Maxim Zdorovets^{2,3)}

¹⁾Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Brovki str. 19,
demyanov@physics.by, petrov@physics.by, ka.egor@mail.ru

²⁾Institute of Nuclear Physics of Kazakhstan Atomic Energy Committee,
Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan,

artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, mzdorovets@gmail.com

³⁾L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan

Thin-film structures in nanopores in polyimide, filled with conducting material have been developed. Service models of flexible microelectronic devices (inductor, transformer and capacitor) having a three-dimensional configuration were created on the base on these structures. The microinductor has a thickness and width of the winding of 10 μm and 100 μm , correspondingly, and inductance $\sim 3 \times 10^{-4}$ H at the quality factor of 7 on the frequency 0.25 GHz. The high-frequency voltage microtransformer consists of two windings with a relation of turns 1:1.5. Examinations have shown its working efficiency in the frequency range $10^6 - 10^9$ Hz with a coupling factor of about 90 %. The microcapacitor is characterized by a practically frequency-independent capacity in the range 0.5-0.6 pF at frequencies up to 1 GHz. It has been shown that the design of electrical circuit elements on a flexible substrate enables their use on the figurine and mobile substrates with a simultaneous decrease of the mass and dimensions parameters.

УВЕЛИЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА МИШЕНИ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

А.П. Достанко, Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, С.М. Завадский, М.В. Ермоленко, Д.Э. Окоджи
 Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
 ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь, dmgolosov@gmail.com

Проведены исследования профилей эрозии мишени магнетрона при различном уровне несбалансированности магнитной системы. Установлено, что профиль эрозии при постоянном давлении не зависит от режимов распыления, времени и материала мишени. Коэффициент использования материала мишени определяется только параметрами магнитной системы магнетрона и является характеристикой определенной магнетронной распылительной системы. Увеличение коэффициента использования материала мишени достигается за счет устранения фокусирующего действия магнитного поля и изменения кривизны силовых линий магнитного поля при несбалансированной конфигурации магнитного поля.

Введение

В настоящее время метод магнетронного распыления завоевал лидирующие позиции среди процессов формирования тонкопленочных слоев [1]. Поскольку в микроэлектронике широко используются мишени из драгоценных металлов, металлов платиновой группы, редких металлов, многокомпонентных сплавов и составов, эффективное использование материала мишени во многих случаях является главным критерием при разработке промышленных магнетронных распылительных систем (МРС). Кроме того, прогнозирование зоны эрозии также имеет важную практическую значимость при оптимизации равномерности нанесения пленок. С данной точки зрения эффективность МРС характеризуется коэффициентом использования материала мишени [2, 3]:

$$K_i = \frac{M_0 - M_k}{M_0}, \quad (1)$$

где M_0 – начальная масса мишени, M_k – конечная масса мишени при ее предельной выработке. Практическая оптимизация коэффициента K_i является сложной задачей, поскольку требует проведения ряда экспериментов по распылению мишеней различной толщины с разными комбинациями взаимного расположения магнитов. В данном случае методы компьютерного моделирования позволяют уменьшить время и стоимость оптимизации, и во многих случаях являются единственным способом найти приемлемое решение. Для создания адекватных моделей необходимо знать, какие параметры процесса оказывают решающее влияние на изменение профиля эрозии мишени.

Таким образом, целью работы было исследование профилей зоны эрозии мишеней при различном уровне несбалансированности магнитных систем магнетрона с целью увеличения использования материала мишени.

Эксперимент

Проведена серия экспериментов по распылению Cu, Ti и Al мишеней методом DC магнетронного распыления. Схема экспериментальной установки DC магнетронного распыления приведена на рис. 1. Для распыления мишеней Cu \varnothing 39×4.7 мм, Ti \varnothing 39×4.0 мм и Al \varnothing 39×4.35 мм (числота всех мишеней не менее 99.9 %) использова-

лась магнетронная распылительная система RIF.039.001 оригинальной конструкции. Конфигурации магнитного поля над поверхностью мишени магнетрона варьировались путем изменения объема центрального магнита магнитной системы. При диаметре центрального магнита 13 мм магнитная система магнетрона была практически сбалансированной. При использовании магнита \varnothing 10 мм была получена несбалансированная конфигурация магнитного поля II-го типа [4].

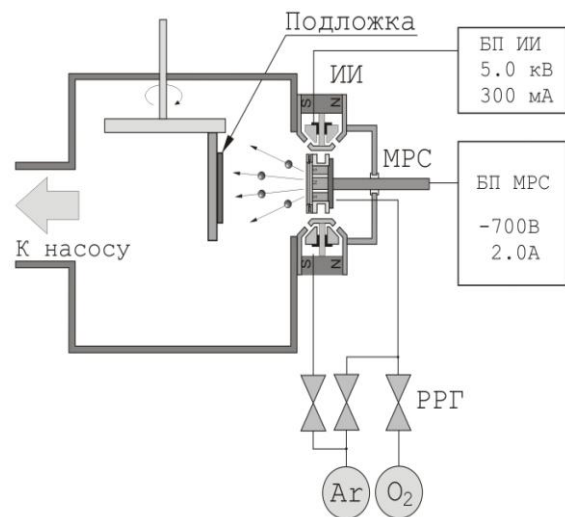


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения тонких пленок методом DC магнетронного распыления: МРС – магнетронная распылительная система, ИИ – ионный источник, РРГ – автоматический регулятор расхода газа.

Напряжение разряда в зависимости от степени выработки мишени изменялось от -670 до -350 В для Cu мишени, от -448 до -340 В для Ti мишени и от -490 до -340 В для Al мишени. Для Cu мишени общее время распыления составило 20 часов, для Ti – 12 часов, для Al – 16 часов. После каждого процесса распыления мишень извлекались из камеры, производилось ее взвешивание и измерение профиля эрозии. Масса мишени определялась с помощью аналитических электронных весов OHAUS Explorer. Профиль эрозии катода определялся с помощью двух головок индикаторов часового типа ИЧ-2 и ИЧ-10.

Результаты и их обсуждение

Проведены исследования динамики изменения профиля эрозии Cu, Ti и Al мишеней в процессе DC магнетронного распыления при несбалансированной конфигурации магнитного поля (диаметр центрального магнита 10 мм). На рис. 2 представлено изменение профиля эрозии Cu мишени. Скорость эрозии Cu мишени в зоне максимальной плотности тока составляла 0.225 мм/час. Скорость эрозии Ti и Al мишеней в зоне максимальной плотности тока при том же токе разряда составляли соответственно 0.068 и 0.113 мм/час. В процессе распыления как Cu, так и Ti мишеней на краях зоны распыления формировались возвышения от первоначального уровня поверхности мишени. Эти возвышения появляются в результате обратной конденсации распыленных атомов. Обратный поток атомов мишени может возникать при термализации распыленных атомов или в результате бомбардировки мишени ионизированными распыленными атомами.

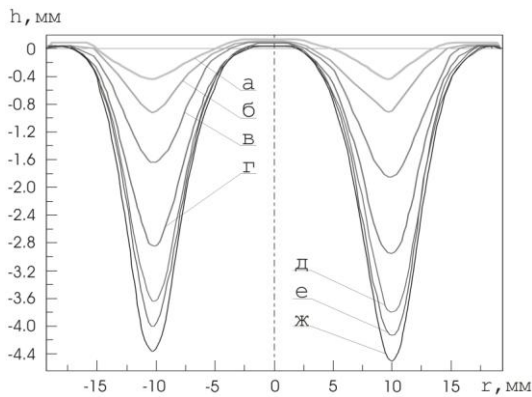


Рис. 2. Профили эрозии Cu мишени при различном времени распыления: а – 2 ч, б – 4 ч, в – 8 ч, г – 12 ч, д – 16 ч, е – 18 ч, ж – 20 ч.

Нормирование полученных профилей зоны эрозии Cu мишени после серии процессов распыления показало практически полное совпадение профилей (рис. 3). Нормированные профили эрозии Ti и Al мишеней также полностью совпадали с профилями эрозии Cu мишени (рис. 4). Таким образом, был сделан вывод, что форма профиля эрозии мишени при определенном рабочем давлении не зависит ни от материала мишени, ни от времени распыления. Значение коэффициента использования материала мишени K_f определяется только параметрами магнитной системы магнетрона и является характеристикой определенной MPC. Это позволяет при моделировании зоны эрозии мишеней производить один расчет для заданной конфигурации магнитной системы и масштабировать полученный профиль в зависимости от времени распыления.

Проведено сравнение профилей эрозии для различных конфигураций магнитного поля (рис. 5). Установлено, что при сбалансированной конфигурации магнитного поля формируется узкая зона распыления с резко выраженным максимумом эрозии. Коэффициент использования материала мишени для сбалансированной конфигу-

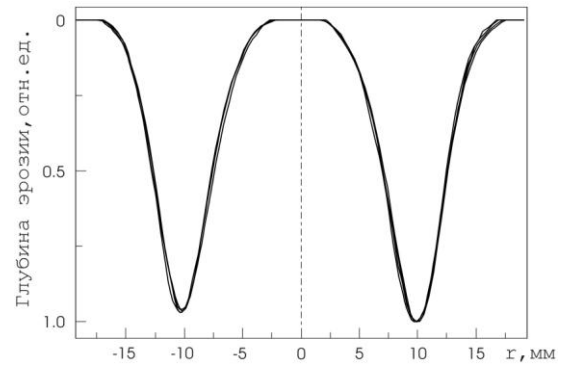


Рис. 3. Нормированные профили эрозии Cu мишени. На рисунке представлено три профиля снятых после 4, 10 и 20 часов распыления мишени.

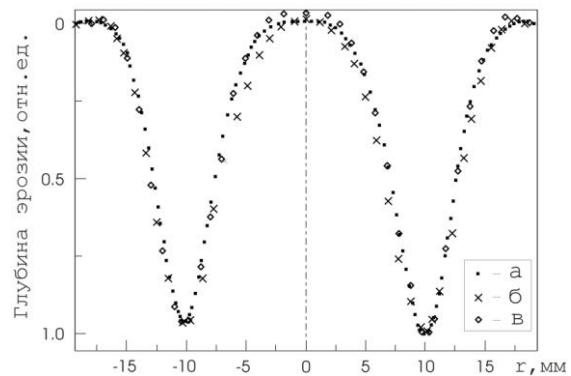


Рис. 4. Нормированные профили эрозии при распылении Cu (а), Al (б) и Ti (в) мишеней.

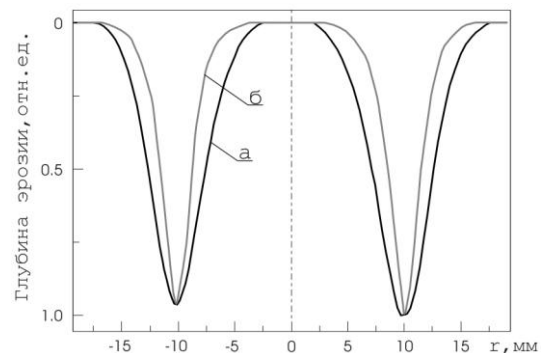


Рис. 5. Нормированные профили эрозии мишени при различной сбалансированности магнитной системы магнетрона: а – несбалансированная конфигурация магнитной системы, б – сбалансированная конфигурация магнитной системы.

рации магнитного поля составил 21.22 %. При увеличении несбалансированности магнитной системы зона распыления расширялась, и максимум эрозии становился менее выраженным. При этом K_f составлял 32.0 %.

Количество атомов материала мишени, распыленных в единицу времени с определенного участка мишени можно рассчитать по формуле [5]:

$$v_i(r) = \langle Y_i \rangle \frac{j_i(r) A_i}{N_A e \rho_i}, \quad (2)$$

где $\langle Y_i \rangle$ – средняя по энергетическому спектру величина коэффициента распыления материала мишени (эффективный коэффициент распыления), e – заряд электрона, $j_i(r)$ – плотность ионного тока на поверхности мишени на радиусе r поверхности мишени, A_t – атомная масса распыляемого материала, ρ_t – плотность материала, N_A – число Авогадро, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹.

Исходя из формулы (2), скорость распыления материала мишени по толщине при прочих равных условиях зависит только от уровня ионной бомбардировки определенного участка мишени МРС, т.е. глубина эрозии мишени $h(r)$ на радиусе r прямо пропорциональна произведению величины плотности ионного тока на среднюю по энергетическому спектру величину коэффициента распыления материала мишени:

$$h(r_1) \propto j_i(r) \langle Y_i \rangle. \quad (3)$$

Распределение плотности ионного тока на поверхности мишени может быть получено путем интегрирования актов ионизации во всем объеме плазмы:

$$j_i(r_1) = \int_0^{z^*} n_e(r, z) v_i(r, z) dz \quad (4)$$

где n_e – плотность ионизирующих электронов, v_i – частота ионизации, z^* – граница плазмы.

В магнетронном разряде ионизация рабочего газа в основном происходит в области скрещенных $E \times H$ полей, где вектор магнитной индукции практически перпендикулярен вектору напряженности электрического поля и индукция магнитного поля имеет величину не ниже определенного значения. Поскольку разгон электронов происходит в узкой зоне темного катодного пространства, электрическое поле имеет слабое влияние на распределение концентрации актов ионизации. Поэтому можно сказать, что ионизация рабочего газа определяется именно конфигурацией магнитного поля над поверхностью мишени.

Принцип, лежащий в основе повышения K_t , заключается в увеличении скорости распыления на краях зоны эрозии за счет расширения зоны скрещенных $E \times H$ полей. Устранить фокусирующее действие магнитного поля и, тем самым расширить зону эрозии, можно изменив кривизну силовых линий магнитного поля. Анализ результатов показывает, что зона максимальной эрозии

располагается в зоне, определяемой тремя кривыми

$$B_z(r, z) = 0, dB(r, z)/dr = 0 \text{ и } B_r(r, z) = B_{r \max}. \quad (5)$$

В сбалансированных МРС эти положения этих кривых практически совпадают. При этом профиль эрозии представляет собой узкую зону с резко выраженным максимумом эрозии. Для увеличения коэффициента использования материала мишени эти кривые должны быть разнесены друг от друга на максимальное расстояние.

Заключение

Проведены исследования профилей эрозии мишени магнетрона при различном уровне несбалансированности магнитной системы. Установлено, что профиль эрозии при постоянном давлении не зависит от режимов распыления, времени и материала мишени.

Коэффициент использования материала мишени определяется только параметрами магнитной системы магнетрона и является характеристикой определенной МРС. При сбалансированной конфигурации магнитного поля формируется узкая зона распыления с резко выраженным максимумом эрозии. При увеличении несбалансированности магнитной системы зона распыления расширялась, и максимум эрозии становился менее выраженным. При этом K_t увеличился более чем на 10 % и достигал 32 %. Это достигается за счет устранения фокусирующего действия магнитного поля и изменения кривизны силовых линий магнитного поля.

Список литературы

1. Pauleau Y. Materials surface processing by directed energy techniques. Elsevier Ltd. 2006. 722 p.
2. Golosov D.A., Melnikov S.N., Zavatskiy S.M. // XXth Symposium on Physics of Switching Arc, Sept. 2-6, 2013. – Brno, Czech Republic: Bruno University of Technology, 2013. P. 155-158.
3. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 328с.
4. Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. // Vacuum, 2003. V. 68. P. 283-290.
5. Голосов Д.А., Мельников С.Н., Кундас С.П., Достанко А.П. // Проблемы физики, математики и техники. 2010. Т. 2. № 3. С. 62-67.

INCREASE OF TARGET UTILIZATION FACTOR AT MAGNETRON SPUTTERING

A.P. Dostanko, D.A. Golosov, S.N. Melnikov, S.M. Zavadski, M.V. Ermolenko, J.E. Okojie
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P.Brovka str., Minsk, 220013, Belarus, dmgoosov@gmail.com

The erosion of the magnetron target profile at different level of unbalance of the magnetic system was investigated. It was established that erosion profile at constant pressure does not depend on the sputtering modes, time and target material. Utilization factor of the material is determined by the parameters of the magnetic system and is characteristic feature of the magnetron sputtering system. The increase in the utilization factor of the target material is achieved by removing of focusing of the magnetic field and by change in the flexion of the magnetic lines at unbalanced configuration of the magnetic field.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ И ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРНЫХ НИТРИДНЫХ СИСТЕМ

Е.А. Жаканбаев¹⁾, В.Н. Володин¹⁾, Ю.Ж. Тулеушев¹⁾, С.В. Злоцкий²⁾

¹⁾Институт Ядерной Физики,

ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032, Республика Казахстан, lab_jpt@mail.ru

²⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь, 220030, uglov@bsu.by

В работе показана технология синтеза защитных покрытий на основе сложных нитридов, полученных методом магнетронного осаждения с использованием эффекта термофлуктуационного плавления. В результате проведенной работы разработана технологическая оснастка, позволяющая получать смеси сложных нитридов с четырех независимых каналов распыления. Также разработана система очистки аргон-азотной смеси, подаваемой в камеру, и бесконтактная система привода внутри камерного перемещения подложек.

Введение

Нержавеющие легированные стали и цветные металлы используются при изготовлении изделий и оборудования, эксплуатируемых в жестких агрессивных средах. Однако не всегда экономически выгодно и технически возможно применение этих материалов. В связи с этим большое значение при производстве изделий и оборудования приобрели защитные металлические покрытия. Применение таких покрытий, предохраняющих изделия от коррозии и механических воздействий сокращает расход дорогостоящих металлов и сплавов и снижает стоимость созданного оборудования [1].

В настоящее время для защиты от коррозии нашли применение следующие способы нанесения металлических покрытий: гальваническое высаживание при электролизе, газотермическое напыление или металлизация, термодиффузионное насыщение в порошке, погружение в расплавленный металл. Выбор металла покрытия и способа его нанесения определяются видом и особенностями изделия, его размерами, условиями эксплуатации, планируемой долговечностью и экономическими соображениями [2]. Перспективными защитными покрытиями являются нитриды металлов, обладающие уникальными свойствами по сравнению с чистыми металлами и сплавами [2-4]. В последнее десятилетие нитриды привлекают внимание широкого круга специалистов, занимающихся синтезом этих соединений, изучением их структуры и разнообразных свойств, а также применением материалов на основе нитридов в различных отраслях современной техники. Высокая температура плавления многих нитридов, их своеобразные механические физические и химические свойства (большая твердость, абразивная способность, тугоплавкость, коррозионная стойкость и др.) обуславливают широкий интерес к материалам на их основе [5-10].

Основная часть

Для приготовления образцов покрытий из нитридов металлов использовалась уникальная ионно-плазменная установка, включающая в себя вакуумную систему, систему подачи газовой сме-

си, магнетронную систему осаждения и систему транспортировки образцов (рис. 1). В качестве подложек покрытий четверных нитридов использовались нержавеющая сталь и монокристаллический кремний.

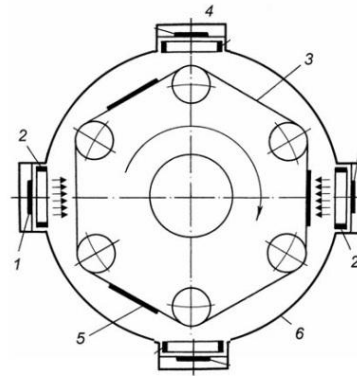


Рис. 1. Камера для получения четверных нитридов: 1- мишени; 2-магнетроны; 3- лента; 4-окно; 5- подложки; 6-корпус.

При получении систем четверных нитридов давление плазмообразующего газа в камере на протяжении всего процесса составляло 0,3 Па, состав реакционного газа для получения нитридов составил 22 об. % азота и 78 об. % аргона. Также на постоянном уровне оставалась скорость вращения барабана относительно магнетронов и составляла 10 об./мин, время осаждения каждого покрытия нитрида составило 60 минут. Особое внимание было уделено очистке аргон-азотной смеси, так как от этого напрямую зависит качество получаемых покрытий. Система подачи газовой смеси включает в себя газовый пост, систему очистки газовой смеси от примесей и устройство для напуска газа в рабочую камеру. Газовый пост (рис. 2) позволяет получить газовую смесь в диапазоне концентраций от чистого аргона до чистого азота. Для получения смеси газов смесительный баллон (2) вакууммируют, затем в него из баллонов 3 и 4 напускают аргон и азот в необходимой пропорции. Парциальное соотношение газов определяют посредством образцового манометра. Далее приготовленную газовую смесь подают в систему очистки газа.

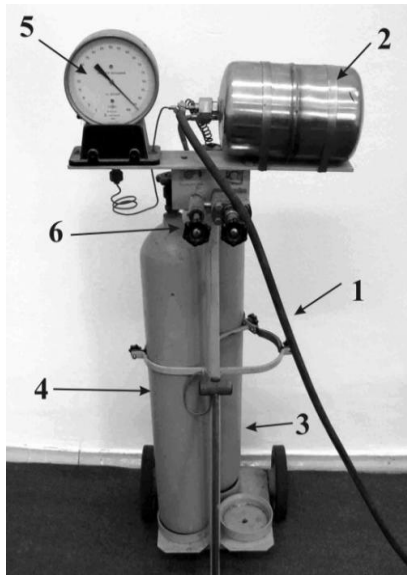


Рис. 2. Устройство подготовки газовой смеси азота и аргона: 1 – газопровод; 2 – смесительный баллон; 3 – баллон с азотом; 4 – баллон с аргонном; 5 – манометр; 6 – натекатель.

Система очистки газовой смеси от примесей состоит из патрона для очистки от примесей кислорода и каталитического очистителя, предназначенного для очистки от паров воды (рис. 3). Газоочистной патрон представляет собой кварцевую трубку с двумя металлическими вклеенными штуцерами, на которую намотан нихромовый нагреватель и, для избегания потерь тепла, теплоизоляция. Внутри кварцевой трубки находится мелконарезанная титановая стружка.

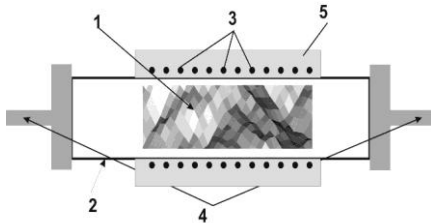


Рис. 3. Газоочистной патрон: 1 – титановая стружка, 2 – кварцевая трубка, 3 – нагреватель, 4 – штуцер, 5 – теплоизоляция.

Каталитический газовый очиститель (рис. 4) представляет собой металлический корпус со штуцерами, в котором находится стеклянная ампула с жидкой галлий-индиевой эвтектикой. Газовая смесь подается в галлий-алюминиевую эвтектику через отверстия с диаметром 0.2-0.3 мм во фторопластовой трубке. Из этих отверстий газ в виде пузырьков малых размеров барботируется через жидкий металл и на поверхности пузырьков происходит химическая реакция между парами воды и алюминием с образованием гидроксида алюминия. Газовая смесь после очистки в таком фильтре имеет точку росы -70°C , что значительно ниже осушения газа с помощью концентрирован-

ной серной кислоты, при которой точка росы равна -37°C . После очистки газовую смесь подают в систему напуска газа ионно-плазменной установки для синтеза нитридов металлов.

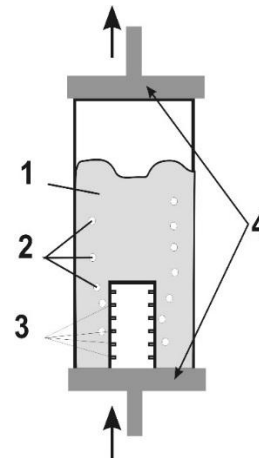


Рис. 4. Каталитический газовый очиститель: 1 – ампула с галлий-алюминиевую эвтектикой, 2 – газ, 3 – фторопластовая трубка, 4 – впускной и выпускной штуцера.

Источник питания магнетронов состоит из четырех независимых параллельных каналов, которые обеспечивают независимую подачу мощности на каждый магнетрон в зависимости от условий эксперимента.

Каждый канал состоит из блока управления тиристорами, оптотиристором, трансформатора и выпрямляющего моста. Канал мощности формирует униполярные импульсы напряжения частотой 100 Гц, амплитудой до 1 кВ и позволяет плавно изменять мощность, подаваемую на магнетрон. Источник питания снабжен быстродействующей автоматической защитой от превышения тока в нагрузке, при этом магнетроны кратковременно обесточиваются, если ток превысит величину, заранее установленную оператором.

Соотношение и толщину осажденных слоев металлов изменяли скоростью распыления мишеней планарных магнетронных распылителей с помощью регулировки подводимой мощности. В каждом технологическом цикле мощность распыления мишеней поддерживали постоянной.

Заключение

В результате разработана ионно-плазменная установка, позволяющая производить одновременное осаждение четырех разных металлов. Разработан источник питания магнетронов, состоящий из четырех независимых параллельных каналов, которые обеспечивают независимую подачу мощности на каждый магнетрон в зависимости от условий эксперимента.

Работа выполнена при поддержке: Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф14КАЗ-024) и Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

1. Гнесин Г.Г., Фоменко С.Н. Износостойкие покрытия на инструментальных материалах (обзор) // Порошковая металлургия. 1996. № 9-10. 172 с.
2. Свойства получение и применение тугоплавких соединений. Справочник/ под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Ч.: Металлургия, 1989. 368 с.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. К.: Наукова думка, 1969. 380 с.
5. Анищик В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В., Емельянов В.А., Пономарь В.Н., Ухов В.А. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства // Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 75-78.
6. Musil J., Dohnal P., Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered Si₃N₄/MoN_x nanocomposite coatings // J. Vac. Sci. Technology. 2005. V. 23. № 4. P. 1568-1574.
7. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмзов Г.Н., Неклюдов И.М., Мигаль А.А., Романов А.А., Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Казаринов Ю.Г. Наноструктурные сверхтвердые покрытия пс-TiN/α-Si₃N₄, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. 2006.–№ 4. С. 185-190.
8. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М., Картмзов Г.Н., Андреев А.А. Слоистые Ti-Cr-N-покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. 2007. № 2. С. 203-214.
9. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов / Ред. Ю.В. Левинский. М.: Металлургия, 1988. 319 с.
10. Musil J., Daniel R., Zeman P., Takai O. Structure and properties of magnetron sputtered Zr- Si-N films with a high (≥25 at.%) Si content // Thin Solid Films. 2005. V. 478. P. 238-247.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR DURABILITY AND CHEMICAL-RESISTANT COATINGS BASED ON QUATERNARY NITRIDE SYSTEM

Yeldar Zhakanbayev¹⁾, Valeriy Volodin¹⁾, Yuriy Tuleushev¹⁾, S. Zlotsky²⁾

¹⁾Institute of Nuclear Physics, Ibragimov, 1 St, Almaty, Republic of Kazakhstan, lab_ipt@mail.ru

²⁾Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, uglov@bsu.by

In this paper the synthesis technology of protective coatings based on complex nitrides, by magnetron sputtering using the effect of thermal fluctuation point. As a result of this work is designed technological equipment, allowing to obtain a mixture of complex nitrides with four independent channels of spraying. Also developed cleaning argon nitrogen mixture supplied to the chamber, and the contactless drive system moving substrate within the chamber.

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ: ОБОРУДОВАНИЕ, СИНТЕЗ, СВОЙСТВА

Н.Н. Коваль^{1, 2)}, О.В. Крысина^{1, 2)}, В.В. Шугуров¹⁾

¹⁾Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), пр. Академический, 2/3, Томск, 634055, Россия,

koval@opee.hcei.tsc.ru, krysina_82@mail.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru

²⁾Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 32, Томск, 634050, Россия

Представлено ионно-плазменное оборудование для модификации поверхности материалов и изделий, а также для напыления покрытий в дуговых разрядах низкого давления. Показаны преимущества использования источника газоразрядной плотной плазмы на всех этапах формирования покрытий (очистка, нагрев, активация поверхности в плазме инертных газов; плазменно-ассистированное осаждение покрытий). Приведены примеры нанесения износостойких покрытий на конкретные изделия и характеристики этих покрытий.

Введение

Вакуумно-дуговой метод широко применяется для ионно-плазменной модификации поверхностного слоя материалов и изделий, а также синтеза функциональных покрытий [1-2]. Традиционный метод КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой) подразумевает генерацию металлической плазмы при испарении материала катода катодным пятном и последующую конденсацию покрытия из плазмы дугового разряда при формировании металлических покрытий или при наличии в камере молекулярного реактивного газа – нитридных, карбидных, оксидных или других покры-

тий более сложного состава. Замена молекулярного газа на ионизированный приводит к интенсификации фазообразования, трансформации структуры покрытия в более мелкозернистую и к улучшению адгезии покрытия с подложкой. Очистка и активация подложек перед осаждением покрытий проходит обычно путем бомбардировки ускоренными в приповерхностном слое металлическими ионами при приложении потенциала ~1 кВ к подложке. Такая предварительная обработка поверхности образцов может приводить не только к очистке, нагреву и активации поверхности, но и изменению элементного и фазового состава

поверхностного слоя изделий, что не всегда допустимо. С этой точки зрения предварительная очистка и активация поверхности подложек ускоренными ионами инертных газов более привлекательна. Как на первом этапе (очистка и активация поверхности), так и на втором этапе (осаждение) процесса напыления покрытий перспективно применение источника газоразрядной плазмы. Тогда процесс очистки и активации будет проходить посредством плазмы инертного газа, а напыление покрытий возможно проводить в режиме плазменного ассистирования.

В данной работе представлено оборудование для ионно-плазменных процессов модификации поверхности и вакуумно-дугового нанесения покрытий с использованием источников газоразрядной и металлической плазмы, представлены примеры износостойких покрытий и их свойств, показаны преимущества и возможности данного ионно-плазменного оборудования.

Основная часть. Оборудование

Ионно-плазменная установка «КВИНТА» для модификации поверхности материалов и изделий и вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения покрытий [3] разработана, сконструирована и создана в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН. Схема установки приведена на рисунке 1.

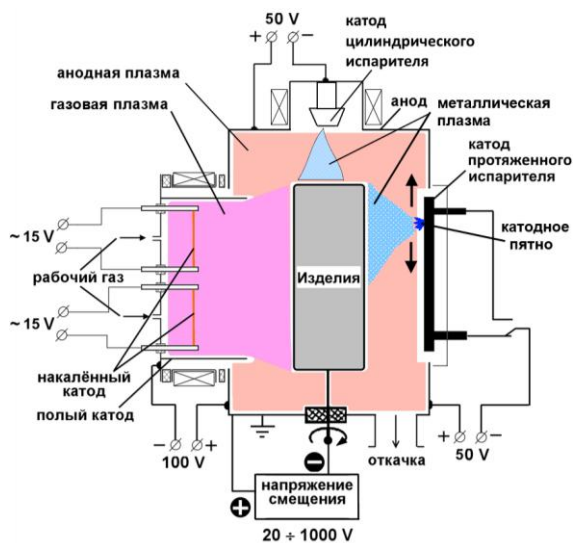


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Установка оснащена тремя дуговыми испарителями с цилиндрическими катодами диаметром 80 и 100 мм, протяжённым дуговым испарителем ДИ400 с катодом длиной 400 мм и протяжённым плазменным источником с комбинированным накалённым и полым катодами ПИНК-П-04М с длиной рабочей зоны 400 мм. Обрабатываемые детали устанавливаются на изолированный от камеры стол с системой планетарного вращения деталей, на который может подаваться отрицательное напряжение смещения величиной до 1 кВ с помощью совмещенного блока подачи импульсного и стационарного отрицательного напряжения смещения. Его основными параметра-

ми в импульсном режиме являются величина отрицательного напряжения смещения U_b (0 – 1000 В), коэффициент заполнения импульса τ (10 – 90 %), частота следования импульсов f (10 – 50 кГц).

Благодаря оснащению ионно-плазменной установки плазменными источниками различной конфигурации с различными диапазонами рабочих параметров, возможно проведение независимых и комплексных процессов обработки металлических поверхностей в плазме дуговых разрядов низкого давления. Например, можно проводить очистку, нагрев и активацию поверхности в плазме инертных газов; азотирование или оксидирование в дуговых разрядах низкого давления; вакуумно-дуговое плазменно-ассистированное осаждение покрытий простого и сложного состава, моно- и многослойных, градиентных. Благодаря наличию протяженных источников газовой и металлической плазмы возможна модификация поверхности и напыление покрытий на крупногабаритные детали.

Осаждение ионно-плазменных покрытий обычно проводят, как многоэтапный процесс в едином вакуумном цикле. В случае вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием на первом этапе используется аргоновая плазма низкого давления ($n \sim 10^9 - 10^{11} \text{ см}^{-3}$) на основе несамостоятельного дугового разряда. С помощью ионов рабочего газа с энергией в интервале $\sim (100 - 1000) \text{ эВ}$ эффективно проводится очистка поверхности образцов ионно-плазменным травлением тонкого поверхностного слоя от оксидных пленок, диэлектрических включений и адсорбированных газов. На втором этапе производится нанесение вспомогательного подслоя ($n \sim 100 \text{ нм}$) для увеличения адгезии основного покрытия с подложкой. На третьем этапе - непосредственно синтез основного покрытия (3-5 мкм) при испарении материала катода дуговым разрядом с катодным пятном. Синтез покрытий вакуумно-дуговым методом на втором и третьем этапах осуществляется в режиме плазменного ассистирования при относительно низком давлении ($\sim 0.1 \text{ Па}$), т.е. конденсация покрытий происходит из смешанной газометаллической плазмы ($n \sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$). При этом формируется покрытие плотной структуры (без внедрения атомов газа), а непрерывная бомбардировка растущего покрытия низкоэнергетическими ионами рабочего газа позволяет удалять с поверхности адсорбированный газ и измельчать структуру растущего покрытия.

Одной из отличительных особенностей используемого в работе метода вакуумно-дугового осаждения является использование композиционных катодов таких систем как Ti-Cu, Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr и др. Такие катоды получают спеканием порошков в вакууме или СВС-методом. Применение композиционных катодов позволяет получать поток смешанной плазмы по сравнению со случаем, когда одновременно испаряются несколько одноэлементных катодов. Характеристики композиционных катодов с концентрацией дополнительного элемента $\leq 15 \text{ ат.}\%$ аналогичны или превосходят эксплуатационные свойства катодов из

сплава ВТ1-0, традиционно используемого для синтеза нитридитановых покрытий [4-5].

Примеры износостойких покрытий

Ниже приведено несколько примеров увеличения износостойкости конкретных деталей после осаждения покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на ионно-плазменном оборудовании, представленном в данной работе:

1. После нанесения на поверхность метчиков для глухого отверстия, изготовленных из быстрорежущей стали (Maykestag), покрытия TiN/Ti-Cu-N общей толщиной 3 мкм срок их службы увеличился, более чем в 4 раза.
2. Комплексная ионно-плазменная обработка (азотирование в дуговом разряде низкого давления и последующее нанесение покрытия Ti-Cu-N) на металлокерамические ножи для гранулирования пластмассы позволила увеличить срок их службы в 4,5 раза.
3. Осаждение многослойного покрытия TiN/Ti-Cu-N на твердосплавную торцевую фрезу позволило увеличить срок службы в 3 раза.
4. Благодаря использованию источника газоразрядной плазмы ПИНК удалось провести нанесение покрытий в отверстия воздушных сопел двигателей производства Омского машиностроительного конструкторского бюро, которые в процессе работы подвергаются пылевой эрозии. Показано, что покрытие проникает внутрь отверстия \varnothing 1,4 мм на расстояние, превышающее 6 мм. Измерение толщины покрытия показало, что на входе в отверстие она составила 4 мкм, на расстоянии 3 мм от торца сопла – 3 мкм, при минимально необходимой толщине в 2 мкм. На торце сопла толщина покрытия составила 12 мкм, при этом не наблюдалось его отслаивания.
5. Синтез многослойных покрытий TiN и Ti-Cu-N на поверхности ножа, выполненного из нержавеющей стали, позволило увеличить его стой-

кость при резании джутового каната диаметром 16 мм более, чем в 3 раза.

Заключение

В докладе описано ионно-плазменное оборудование для модификации поверхности материалов и изделий, а также для напыления покрытий в дуговых разрядах низкого давления. Приведены преимущества использования источника газоразрядной плотной плазмы на всех этапах формирования покрытий, таких как очистка, нагрев, активация поверхности в плазме инертных газов до напыления покрытия и плазменно-ассистированное осаждение покрытий. Представлено несколько примеров использования ионно-плазменного оборудования для упрочнения конкретных изделия и увеличения их срока службы после нанесения износостойких покрытий.

Работа выполнена частично за счет грантов РФФИ (№13-08-98108-р_сибирь_a, №14-08-00997-a).

Список литературы

1. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В.А. Барвинок, В.И. Богданович. М.: Машиностроение, 1999. 309 с.
2. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. 236 с.
3. Kalushevich A.A., Koval N.N., Denisov V.V., Yakovlev V.V., Shugurov V.V. Automated vacuum ion-plasma installation. // Изв. ВУЗов. Физика. 2012. № 12/3. С. 118-122.
4. Pribytkov G.A., Korostelyeva E.N. et al. // Proceedings: VII Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia, July 25-29, 2004, P.167-170.
5. Крысина О.В. // Материалы конференции «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии: Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых» (19-21 октября 2009 г. Томск: Изд-во ИОА СО РАН. С. 229-232.

PLASMA-ASSISTED VACUUM-ARC DEPOSITION OF WEAR-RESISTANT COATINGS: EQUIPMENT, SYNTHESIS, CHARACTERISTICS

Nikolay Koval^{1,2}, Olga Krysina^{1,2}, Vladimir Shugurov¹

¹Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia 634055 Tomsk, 2/3 Akademicheskoy ave., koval@opee.hcei.tsc.ru, krysina_82@mail.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru

²National Research Tomsk State University, Russia 634050 Tomsk, 32 Lenin ave.

The ion-plasma equipment for modification of materials and products surface and for coating deposition in arc low-pressure discharges. The advantages of a source of gas-discharge dense plasma for use at all stages of coating synthesis processes (cleaning, heating and activation of the specimen surface in plasma of inert gases; plasma-assisted deposition of coatings). The examples of wear-resistant coatings for products and characteristics of these coatings are given.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЙЯНИЯ ПРОТОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, С.Г. Купцов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия, ryaboukhin@mail.ru

Метод ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 6,6 МэВ использован для исследования упрочняющего покрытия на основе карбида вольфрама, нанесенного на стальную подложку. Примененный неразрушающий метод анализа показал свою высокую эффективность как при определении элементного состава покрытия с легким элементом, входящим в состав покрытия (углерод), так и при установлении распределения элементов по глубине. В работе использованы полученные авторами сечения рассеяния протонов на железе естественного изотопного состава.

Введение

Карбиды многих металлов обладают высокой твердостью, способностью противостоять абразивному износу, жаропрочностью, химической инертностью. Поэтому они нашли широкое применение в металлорежущих инструментах, буровом оборудовании, трубопроводном транспорте и т.д. Существует большое количество технологий получения твердых сплавов на основе карбидов, а также нанесения износостойких покрытий на их основе. Для решения задач диагностики и контроля данных технологий используются различные химические, спектральные, рентгенографические и ряд ядерно-физических методов анализа. Метод резерфордовского обратного рассеяния не может быть использован для карбидов тяжелых металлов (WC, TaC, ZrC, MoC) вследствие низкой чувствительности к легким элементам, обусловленной квадратичной зависимостью сечения рассеяния от атомного номера элемента.

С целью преодоления указанного недостатка используется упругое ядерное рассеяние. Сечения данных процессов рассеяния имеют немонотонный характер, зачастую с сильными резонансами, однако их численные значения для ядер углерода, азота и кислорода могут превышать резерфордовские на два порядка.

Для изучения процессов нанесения износостойкого покрытия из твердосплавного материала VK8 на стали необходимо знание сечений упругого рассеяния протонов на вольфраме, углероде, железе и кобальте. При энергии 6.6 МэВ рассеяние на вольфраме является чисто резерфордовским; сечения упругого ЯОР протонов в данном энергетическом интервале на углероде известны с хорошей точностью и могут быть использованы в эксперименте. Что касается железа и кобальта, то нам известна лишь одна работа [1], в которой получены данные о сечениях ЯОР протонов в диапазоне 4.8-6.5 МэВ, однако с большим дискретным шагом по энергии.

В настоящей работе методом, аналогичным [2], получены и использованы для определения химического состава упрочняющего покрытия данные об энергетической зависимости сечений ЯОР протонов на железе и кобальте. Это позволило нам отработать режимы нанесения износостойких покрытий на основе VK8 и определить наиболее оптимальные из них.

Методика эксперимента

Измерения спектров ЯОР проводились на циклотроне Р7-М Уральского федерального университета. Коллимированный пучок протонов с энергией 6.60 ± 0.06 МэВ падал нормально к поверхности мишени. Рассеянные протоны регистрировались полупроводниковым детектором, установленным на угле 160° . Обработка импульсов и мониторинг пучка проводилось стандартным спектрометрическим трактом, подробно описанным в [3] с суммарным энергетическим разрешением 25 кэВ. Математическая обработка энергетических спектров и определение химического состава проводилось с помощью программы SIMNRA [4].

Нанесение покрытий осуществлялось на установке электроискрового легирования AL-JERG53RC в УрФУ. Материал для покрытия – стандартный сплав VK8 – основа монокарбид вольфрама, с кобальтовой связкой (17.5 ат.% кобальта).

Определение сечений ЯОР

На рис. 1 приведены спектры ЯОР протонов, рассеянных от толстых мишеней чистого (99.9%) железа и кобальта. Функции сечения $\sigma(E, \theta)$ определялись нами из уравнения [5]:

$$Y(E) = N_0 \sigma(E, \theta) [\epsilon]^{-1} d\Omega,$$

где $Y(E)$ – амплитуда спектра; E – энергия частиц перед актом рассеяния; N_0 – число частиц, падающих на мишень; $\sigma(E, \theta)$ – эффективное дифференциальное сечение рассеяния; $[\epsilon]$ – множитель, учитывающий тормозную способность мишени; $d\Omega$ – телесный угол детектора.

Величину $N_0 d\Omega$ определяли из спектров рассеяния протонов от снятых в идентичных условиях вольфрамовой и углеродной мишени, значения $\sigma(E, \theta)$ для которых известны с достаточно высокой точностью. Наибольшее расхождение величины $N_0 d\Omega$ составило 5%. Измеренные энергетические зависимости инструментального сечения рассеяния протонов для железа и кобальта на угле $\theta=160^\circ$ приведены на рис. 1 и демонстрируют хорошее согласие с имеющимися литературными данными.

Анализ состава упрочняющих покрытий

Упрочняющие покрытия наносились на образцы стали Ст3 площадью 2 см^2 .

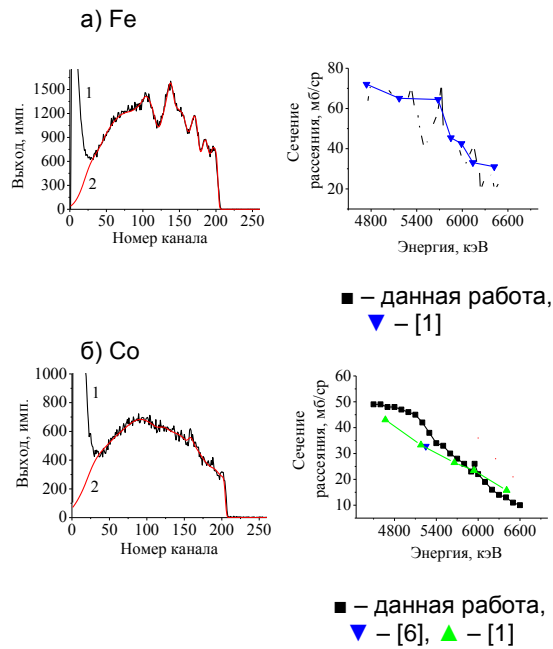


Рис. 1. Экспериментальный (1) и модельный (2) спектры ЯОР протонов. Зависимости сечения рассеяния от энергии протонов.

Использовались режимы работы установки электроискрового легирования с токами 4, 9, 15 и 20 А в разряде. Наиболее благоприятным с точки зрения однородности по площади и шероховатости поверхности оказался режим нанесения при токе 9 А. Для вариации толщины и качества покрытий нами использовались одно-, двух- и трехкратное нанесение. На рис. 2 приведен энергетический спектр ЯОР протонов от исходного образца ВК8 и парциальные вклады в рассеяние от входящих в него компонентов. Основной вклад в спектр ЯОР вносят протоны, рассеянные от вольфрама и углерода.

На рис. 3а представлены спектры ЯОР протонов от покрытий, нанесенных в один и три слоя. Хорошо видно, что в спектре для однослойного образца отчетливо проявляется резонансная структура, характерная для рассеяния протонов на атомах железа. В спектре также присутствует область, по кинематическому фактору соответствующая рассеянию протонов на атомах вольфрама. Для стали с тремя слоями покрытия форма спектра близка к форме спектра ЯОР от электрода. Анализ спектров показал, что при однократном нанесении толщина покрытия составляет порядка 20 мкм, а содержание железа в слое 82 ат.%. При трехкратном нанесении покрытия толщина достигает 50 мкм с содержанием железа около 60 ат.%. Атомная концентрация вольфрама в 2 раза превышает концентрацию углерода и составляет 26 ат.%, рис. 3 (б). Следует отметить, что при анализе спектров ЯОР нами не учитывалось содержание кобальта в упрочняющем покрытии, так как вклад данного элемента в спектр ЯОР от сплава ВК8 мал (рис. 2). Кроме того, измеренные нами спектры характеристического рентгеновского излучения при облучении протонами также показали отсутствие кобальта. Веро-

ятнее всего он испарился, поскольку в зоне искрового разряда температура достигает 8000°C.

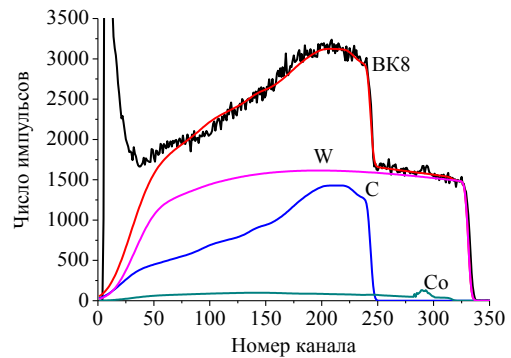


Рис. 2. Спектр ЯОР протонов от образца ВК8.

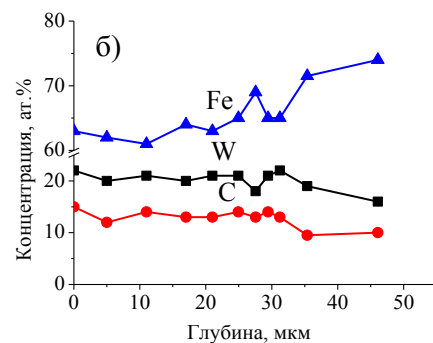
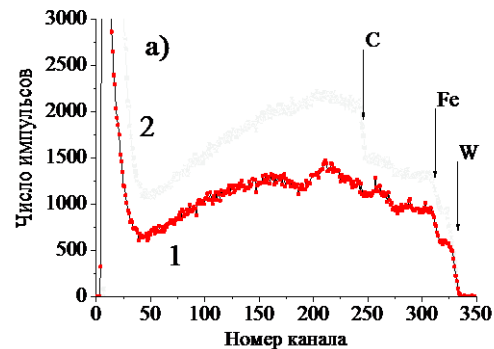


Рис. 3. а) Спектр ЯОР при однократном (1) и трехкратном (2) легировании. б) состав покрытия при трехкратном легировании.

Исходный и однократно легированный покрытием ВК8 образцы были подвергнуты испытаниям на газоабразивный износ. В качестве абразивного материала использовался песок с зернистостью до 125 мкм. Во время испытаний абразив в потоке воздуха направлялся на поверхность образца из сопла, расположенного на краю вращающегося с большой скоростью диска. Анализ проводился по изменению массы образца до и после обработки абразивом. За одно воздействие использовалось 250 г. (первые 3 испытания), либо 500 г. абразива (последующие испытания). Результаты испытаний приведены на рис. 4. При рассмотрении процессов, протекающих при износе, можно выделить две стадии. Первая – включающая четыре этапа обработки поверхности общей массой абразива 1.25 кг. На данных этапах заметен бо-

лее быстрый износ поверхностей, легированных сплавом ВК8. Исходный образец теряет меньшую массу за один этап обработки. Это связано с большей шероховатостью поверхности, подвергнутой обработке, по сравнению с необработанным образцом. Однако к четвертому этапу обработки масса, теряемая при износе, становится примерно одинаковой для всех ($6 \cdot 10^{-3}$ г), как для легированных, так и для исходной поверхностей, уменьшается шероховатость легированного образца.

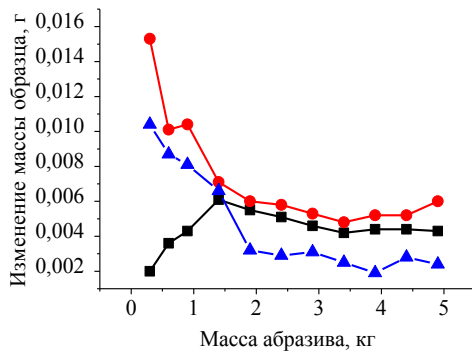


Рис. 4. Испытания покрытия ВК8 на газообразный износ: ■ – сталь без покрытия, ● – покрытие ВК8 (1 слой), ▲ – покрытие ВК8 (3 слоя).

На второй стадии испытаний наблюдается одинаковая динамика износа. Трехкратно легированный образец при этом испытывает меньшие (в 2-2,5 раза в сравнении с однократно легированным образцом) потери массы после каждого этапа обработки, т.е. является наиболее устойчивым к данному виду износа.

Заключение

Таким образом, по результатам исследований нами установлено, что в приповерхностном слое до 16 мкм содержание атомов вольфрама при-

мерно в два раза больше, чем углерода. При однократном легировании в формирующемся упрочняющем покрытии содержится 82 ат.% железа независимо от величины тока при ЭИЛ. Это является причиной низкой износостойкости покрытия, установленной в результате механических тестов. Увеличение числа легирований до двух – трех позволило снизить содержание железа (до 62 ат.%) и, кроме этого, увеличить толщину износостойкого покрытия с одинаковым распределением элементов по всей глубине упрочняющего слоя примерно в три раза. Нами даны рекомендации по использованию трехкратного легирования для формирования качественного износостойкого покрытия при использовании тока ЭИЛ, равного 9 А.

Обеднение по углероду может быть связано с образованием летучих углеродных соединений, поскольку нанесение слоя происходит в воздушной среде.

Список литературы

1. *Preskitt C.A., Alford W.P.* Elastic scattering of protons by vanadium, chromium, iron, and cobalt // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. № 2. P.389-397.
2. *Борисов А.М., Востриков В.Г., Нешов Ф.Г., Романовский Е.А., Серков М.В., Байтимеров Р.Р.* Применение спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 6-8 МэВ для исследования бора в материалах // *Физика и химия обработки материалов.* 1997. № 1. С. 73-76.
3. *Ведьманов Г.Д., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В.* Методы мгновенного ядерного элементного анализа на циклотроне УГТУ-УПИ // *Вестник Уральского государственного технического университета. УПИ.* 2006. Т. 76. № 5. С. 149-165.
4. <http://home.rzg.mpg.de/~mam>.
5. *Романовский Е., Беспалова О., Борисов А. и др.* ЯОР спектрометрия твердых сплавов // *Физика и химия обработки материалов.* 1998. № 6. С. 20–26.
6. *Bromley D.A., Wall N.S.* Elastic Scattering of 5.25-Mev Protons from Co, Ni, Cu, and Zn // *Phys. Rev.* 1956. V. 102. P. 1560-1566.

USING P* NUCLEAR BACKSCATTERING FOR ELEMENT ANALYSIS OF WC-COATINGS

S.S. Zyryanov, A.V. Kruzhalov, S.G. Kuptsov, F.G. Neshov, O.V. Ryaboukhin
URFU, ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russia, ryaboukhin@mail.ru

Using nuclear backscattering for light element analysis is limited by insufficient data on proton scattering cross-section. In this investigation we found cross-section data of (p, p) scattering on iron and used it for elemental analysis of wolfram carbide coatings. This method showed good possibilities both in depth concentration analysis and light element (carbon) analysis. After studying different condition of coatings depositions we found the best way to make homogeneous and solid wearproof coatings.

УСКОРИТЕЛЬ ГАЗОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

А.Е. Иешкин¹⁾, Ю.А. Ермаков²⁾, В.С. Черныш^{1, 2)}

¹⁾Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991, Россия, ieshkin@physics.msu.ru, chernysh@phys.msu.ru

²⁾НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, Москва, Россия, yuriermak@yandex.ru

Представлен созданный в МГУ имени М.В. Ломоносова ускоритель газовых кластерных ионов. Ускоритель позволяет получать пучки газовых кластеров с энергиями 1 - 15 кэВ и током до 2 мкА в импульсном режиме. В качестве рабочих газов использовались аргон, ксенон, азот, причем размеры генерируемых кластеров составляют до 5000 атомов. Для оптимизации системы формирования кластеров применялась реализованная нами методика визуализации потока газа из сверхзвукового сопла с помощью газового разряда. Ускоритель позволяет проводить эксперименты по облучению поверхности твердых тел ускоренными кластерными ионами, в том числе, исследование процесса сглаживания поверхности.

Введение

В последние десятилетия в области взаимодействия ускоренных ионов с поверхностью твердого тела активно развивается направление, связанное с кластерными ионами. Газовые кластеры, состоящие из нескольких сотен или тысяч атомов, связанных ван-дер-ваальсовыми силами, несущие заряд в несколько единиц элементарного заряда и ускоренные напряжением в несколько десятков киловольт, обладают уникальными свойствами для обработки поверхности материалов. Они уже нашли применение для высокоточной полировки поверхности, имплантации вещества на сверхмалые глубины, ассистирования при нанесении тонких пленок, увеличения эффективности химических реакций на поверхности. При этом многие аспекты их формирования и взаимодействия с мишенями остаются неисследованными [1].

Для изучения процессов взаимодействия ускоренных газовых кластерных ионов с поверхностью твердых тел нами был создан ускоритель газовых кластерных ионов [2].

Ускоритель кластерных ионов

Ускоритель состоит из трех вакуумных систем: камера формирования нейтральных кластеров, камера ионизации и ускорения, камера образца (рис. 1). Каждая камера откачивается собственной системой откачки.



Рис. 1. Ускоритель газовых кластерных ионов.

Нейтральные кластеры формируются при адиабатическом расширении рабочего газа в вакуум через сверхзвуковое сопло. Известно, что на выходе сопла в этих условиях формируется так называемая бочка Маха. Для предотвращения разрушения кластеров при прохождении через ударную волну, образующую границу бочки Маха, используется скиммер. Скиммер представляет собой тонкостенный конус с отверстием в вершине, прорезающий ударную волну и позволяющий образованным внутри бочки Маха кластерам пройти в следующую вакуумную камеру. Для оптимизации геометрических параметров сопла и скиммера, а так же их взаимного расположения, необходима информация о структуре газового потока на выходе из сопла. Однако на сегодняшний день эта структура в условиях, используемых в системах формирования газовых кластеров, не исследована.

Информация о структуре потока может быть получена с помощью разработанной нами системы визуализации газовым разрядом [3]. Разряд зажигается между двумя плоскими электродами, расположенными симметрично вдоль оси системы, либо между кольцевым электродом и соплом. Полученная таким способом фотография представлена на рис. 2. Видно, что бочка Маха сужается при удалении от среза сопла, формируя X-образную структуру. Это говорит о необходимости тщательной юстировки системы формирования газовых кластеров.



Рис. 2. Пример визуализации потока газа из сверхзвукового сопла с помощью газового разряда.

Проходя через скиммер, нейтральные кластеры попадают в следующую вакуумную камеру, где ионизируются электронным ударом и ускоря-

ются до энергий 1 – 15 кэВ. Камера образца отделена от камеры ионизации и ускорения диафрагмой. В этой камере расположены электростатическая линза, система отклонения легких частиц в магнитном поле и держатель образца с возможностью его перемещения в плоскости, перпендикулярной оси пучка. С помощью время-пролетной системы измерений, сопряженной с камерой образца, было обнаружено, что в пучках присутствуют кластеры с размерами до 5000 атомов, а максимум распределения по массам приходится на значение 500 – 1000 атомов в кластере.

Для получения газовых кластеров рабочий газ подается в сопло под давлением, составляющим несколько атмосфер. Для уменьшения нагрузки на откачную систему камеры формирования кластеров использован импульсный режим подачи рабочего газа. Таким образом, пучок кластерных ионов генерируется в течение некоторых промежутков времени. Типичное значение тока пучка в импульсе составляет 2 мкА при скважности следования импульсов 0,25.

Планаризация поверхности газовыми кластерными ионами

На описанном ускорителе были проведены эксперименты по сглаживанию рельефа поверхности твердых тел с помощью кластерных ионов. В качестве мишеней были использованы металлы простого и сложного состава (Cu, Mo, NiPd), полупроводники (Si, Ge) и диэлектрики (природный алмаз, ситалл). Перед облучением мишени шлифовались механическим абразивом или посредством химико-механической планаризации. Топография поверхности перед облучением и после облучения контролировалась атомно-силовым микроскопом (АСМ). Облучение проводилось кластерами аргона с энергией 10 кэВ и дозами $10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Во всех случаях отмечено значительное уменьшение шероховатости поверхности. В качестве примера на рис. 3 приведены изображения поверхности меди до и после облучения. При облучения удалены царапины, оставшиеся от абразива. Среднеквадратичная шероховатость уменьшилась от 6,77 нм до 0,86 нм.

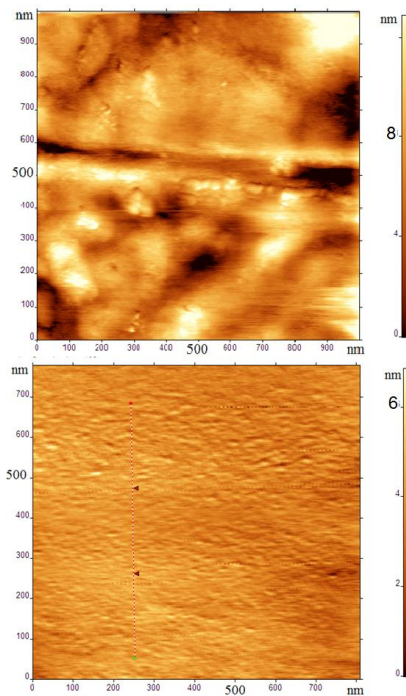


Рис. 3. АСМ изображения поверхности меди до (сверху) и после облучения (внизу).

Заключение

Создан ускоритель газовых кластерных ионов, позволяющий получать пучки частиц с энергиями 1-15 кэВ и током кластерных ионов 2 мкА. С помощью разработанной системы визуализации потока изучена структура потока газа из сверхзвукового сопла в условиях формирования кластерных ионов. Обнаружено, что бочка Маха сужается при удалении от сопла, образуя X-образную структуру. Проведены эксперименты по сглаживанию рельефа поверхности большого количества веществ, показавшие перспективность применения технологии кластерных ионов для финишной полировки и очистки поверхности.

Список литературы

1. Yamada I. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 310. P. 77–88.
2. Andreev A.A., Chernysh V.S., Ermakov Yu.A., Ieshkin A.E. // Vacuum. 2013 V. 91. P. 47–53.
3. Ieshkin A., Ermakov Y, Chernysh V. et. al. Computer Simulation and Visualization of Supersonic Jets for Gas Cluster Equipment // Nucl. Instr. Meth. A. 2015. In press.

GAS CLUSTER ION BEAM ACCELERATOR OF LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

Alexei Ieshkin¹⁾, Yuri Ermakov²⁾, Vladimir Chernysh^{1,2)}

¹⁾Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,

Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia, ieshkin@physics.msu.ru

²⁾Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University,

Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

We present gas cluster ion beam accelerator crated at Moscow State University. The accelerator operates in pulse regime and is capable of producing gas cluster beams with energies in range 1 – 15 keV and current up to 2 uA. Argon, xenon and nitrogen were used as working gases, and sizes of the clusters generated are up to 5000 atoms. For optimization of the cluster formation system we used a gas discharged technique of supersonic flow visualization developed by us. This technique revealed the structure of gas jet downstream of a supersonic nozzle under the conditions of a gas cluster equipment. The accelerator makes it possible to perform experiments on bulk surface irradiation with gas cluster ion beams, including investigation of surface smoothing processes.

АГРЕГАЦИЯ АЗОТА В СИНТЕТИЧЕСКИХ Ib АЛМАЗАХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ БЕЗ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Н.М. Казючиц¹), М.С. Русецкий¹), Я.И. Латушко¹), В.Н. Казючиц¹), А.М. Зайцев²)

¹)Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Kazuchits@bsu.by

²)College of Staten Island and Graduate School of the City University of New York, NY, USA

Рассмотрен новый способ обработки алмазов – высокотемпературный отжиг без стабилизирующего давления. Приведены результаты исследований спектров поглощения синтетических алмазов СТМ «Алмазот» до и после отжига. Из сравнения спектров видно, что процесс агрегации азота имеет место при новой термообработке алмазов.

Введение

Обработка алмазов при высоких давлениях и высоких температурах (High Pressure High Temperature – HPHT) может изменить их свойства, в частности – цвет. Большинство синтетических алмазов типа Ib имеют зеленовато-желтую, желтую или даже оранжевую окраску. Эта окраска, иногда слишком темная для ювелирных приложений, может быть изменена путем HPHT отжига на светло-желтую или почти бесцветную [1]. Диапазон цветов и оттенков может быть расширен при использовании HPHT отжига в сочетании с облучением электронами [1]. Физическая причина изменения цвета при HPHT отжиге связана с изменением примесно-дефектного состава алмазов. В частности, уменьшение интенсивности желтого цвета в алмазах Ib типа является следствием агрегации азота из C- в A-форму [1]. Температура при HPHT процессе должна быть достаточно высокой, обеспечивающей диффузию азота, а величина давления достаточной для сохранения структуры алмаза и предотвращения графитизации. Необходимость поддерживать высокие (~ 7 ГПа) давления при HPHT отжиге является технически сложной и дорогостоящей задачей. Поэтому провести агрегацию азота термической обработкой без стабилизирующего алмаз давления стремятся многие исследователи [2-4].

Цель работы – исследовать агрегацию азота в синтетических алмазах Ib типа под действием высокотемпературной обработки без стабилизирующего давления (Low Pressure High Temperature – LPHT).

Образцы, режимы отжига

В экспериментах использовались пластины синтетического Ib алмаза (торговая марка – СТМ «Алмазот»), выращенного в РУП «Адамас БГУ» [5]. LPHT отжиг проводился в графитовой печи в атмосфере проточного водорода в 3-х режимах: 1) – 1800 °С 48 часов, 2) – 2000 °С 1 час, 3) – около 2500 °С 1-2 секунды. Длительный отжиг при 1800 °С исследовался, как «температурный аналог» HPHT отжига. Кроме того, при температуре 1800 °С наблюдается переход от высокой скорости графитизации к более низкой [6]. Температура 2000 °С соответствует «верхней» границе температурных режимов HPHT. Выше этой температуры начинается спонтанная графитизация в структурно совершенных

кристаллах алмаза [6]. При температурах около 2500 °С заведомо ожидалась графитизация алмаза, поэтому длительность отжига составляла секунды, чтобы образец не сгорел.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены фотографии пластин СТМ «Алмазот» до и после LPHT отжига. Перед фотографированием все образцы травились в хромпике 3 минуты для удаления графитизированного слоя с поверхностей (100). Поверхность (100) подвержена графитизации в меньшей степени, чем поверхность (111). Графитизация поверхности (111) (см. боковые грани пластин 6572-3 и 6572-4) визуальна наблюдалась при температурах отжига выше 1800 °С. При этих температурах графитизировались также окрестность затравки и области с включениями графита, металлов, т.е. те области кристалла, которые содержат «внутренние» границы.

LPHT отжиг при всех режимах вызвал изменения окраски пластин СТМ «Алмазот». Изменения цвета в пластинах после LPHT отжига такие же как и после HPHT обработки. Желтые области пластин на периферии кристалла после отжига при 1800 °С, 48 часов преобразовались в бесцветные с серым оттенком. Цвет центральной области пластины 6783-5 в окрестности затравки практически не изменился. Темно-желтая окраска пластины 6572-3 изменилась на желто-зеленую после отжига 2000 °С, 1 час, а темно-желтая пластина 6572-4 стала светло-желтой (лимонной) после 1-секундного отжига при 2550 °С.

Для всех исследованных режимов LPHT отжига наблюдалась агрегация азота. Это хорошо видно из спектров ИК поглощения, приведенных на рисунке 2. Спектры были измерены до и после LPHT отжига в одних и тех же областях пластин. Пример типичной агрегации азота иллюстрируют спектры пластины 6783-1 (рис. 2а) из периферии кристалла (отколовшаяся боковая грань (111) при основании кристалла). До отжига спектр поглощения в однофононной области соответствует алмазам чистого Ib типа. Концентрация азота в C-форме составляет 137 ppm, в A-форме – около 30 ppm. Поглощение C⁺-формой азота не наблюдается, что свидетельствует о малой концентрации никеля в этой части кристалла. После LPHT отжига 1800 °С 48 часов в спектре наблюдается преимущественное поглощение A-формой азота

с концентрацией 131 ppm. Остаточное поглощение С-формой составляет около 48 ppm.

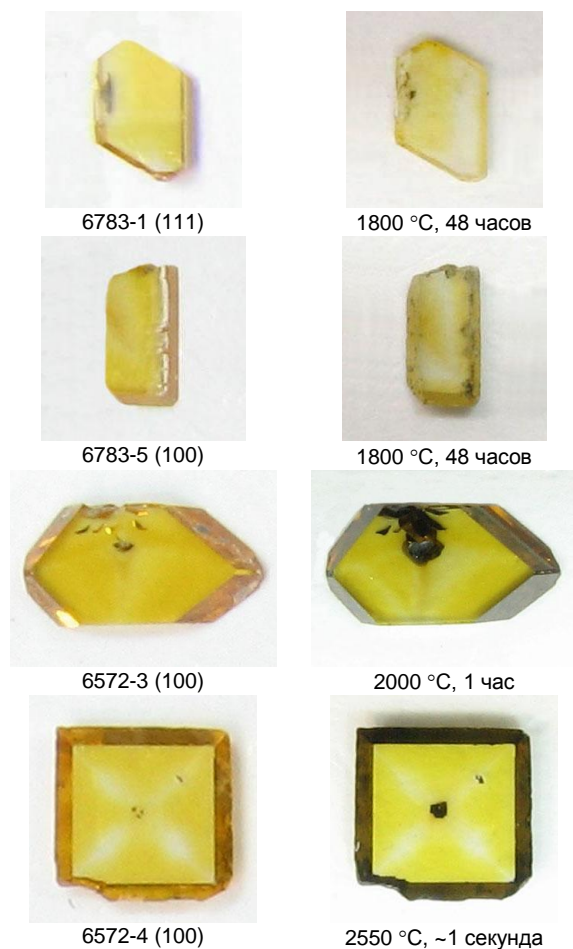


Рис. 1. Фотографии пластин СТМ «Алмазот» до (слева) и после (справа) LPHT отжига. Номера и режимы отжига пластин приведены в подписях под фотографиями.

Исходные ИК спектры пластины 6783-5 (100), вырезанной из центральной части кристалла, содержат линии поглощения С-формой (68 ppm), С⁺-формой (15 ppm), а также А-формой (107 ppm) азота (рис. 2б). Поглощение А-дефектами преобладает (смешанный тип алмаза Ia+Ib). Это означает, что процессы диффузии и агрегации азота происходили в течение кристаллизации и в кристалле имеется градиент степени агрегирования. Поглощение ионизированной С⁺-формой азота свидетельствует о наличии никеля в этой части кристалла. После LPHT отжига 1800 °С, 48 часов практически весь азот перешел в А-форму с концентрацией 182 ppm.

Почти такая же степень агрегации азота достигается LPHT отжигом при 2000 °С в течение одного часа (образец 6572-3, центральная часть кристалла). Как видно из рисунка 2в, в результате отжига концентрация азота в С-форме изменилась с 112 ppm до 50 ppm, в С⁺-форме – с 22 ppm до 19 ppm, а в А-форме – с 140 ppm до 178 ppm.

Частичная агрегация азота прошла даже в течение 1 секундного LPHT отжига при 2550 °С (спектры не приведены). После LPHT отжига кон-

центрация С- и С⁺-дефектов уменьшились на 12 ppm и 1,5 ppm, соответственно, а концентрация А-дефектов возросла на 8 ppm.

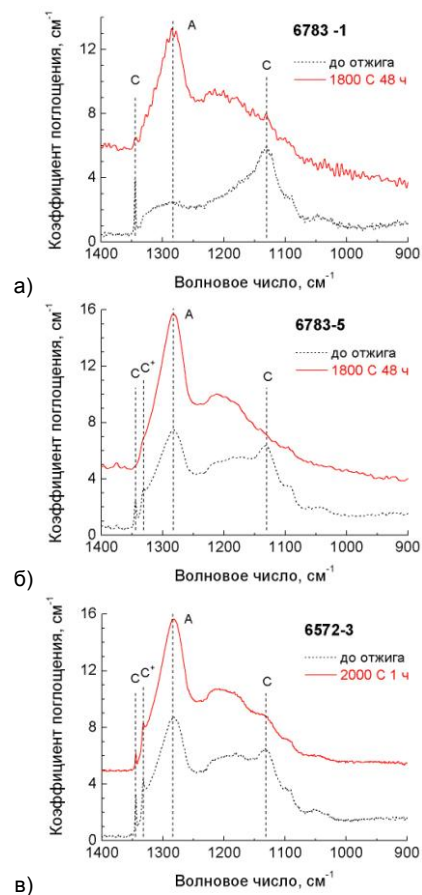


Рис. 2. Спектры ИК поглощения СТМ «Алмазот» до и после LPHT отжига. Режимы отжига пластин приведены в подписях на рисунках.

Процесс агрегация азота при LPHT отжиге отчетливо проявляется также в спектрах поглощения в видимой области, приведенных на рисунке 3. Отметим, что после LPHT отжига поверхность образцов стала матовой рассеивающей свет, вследствие чего возросла оптическая плотность во всем спектральном диапазоне. Поглощение в видимой области существенно различается в центральной и периферийной областях кристалла. После LPHT отжига в режимах 1800 °С, 48 ч и 2000 °С, 1 ч край поглощения в периферийных областях пластины сместился в коротковолновую область ближе к 300 нм, как у природных алмазов типа Ia.

Спектр поглощения в центральных областях пластины трансформировался так же, как при LPHT отжиге [7,8]. Более отчетливо проявляются широкие бесструктурные полосы поглощения в окрестности 340 и 430 нм, появляются серии узких линий на участках 460÷580 нм и 620÷780 нм, связанные с никелем [8].

Серии узких линий на участках 460-580 нм и 620-780 нм наблюдаются в центральной части кристаллов после выращивания. Связанный с никелем центр 659 нм отжигается после LPHT

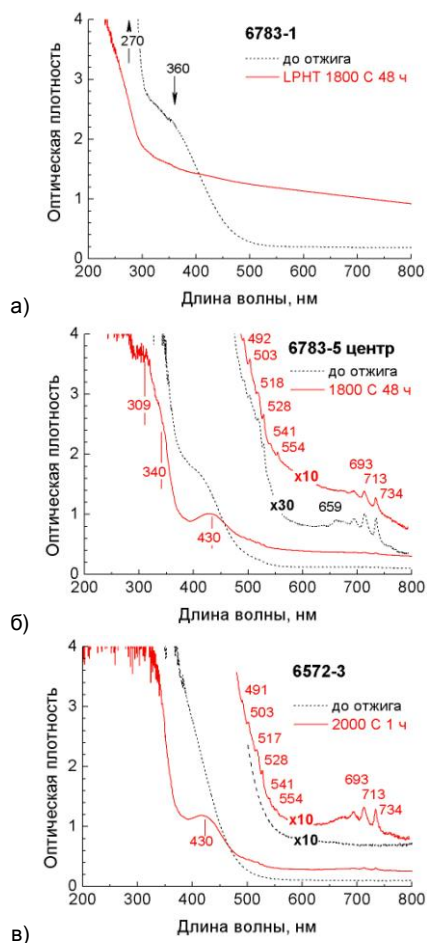


Рис. 3. Спектры поглощения СТМ «Алмазот» в видимой области до и после LPHT отжига. Режимы отжига пластин приведены в подписях на рисунках.

отжига при 1800 °С (рис. 3б). При HPHT этот центр отжигается при температуре $T > 1650$ °С [8]. Остальные линии на участках 460-580 нм и 620-780 нм появляются после HPHT отжига в диапазоне температур $T = 1450-1550$ °С, достигают максимальной интенсивности поглощения после отжига $T = 1650$ °С и отжигаются при температурах выше $T = 1750$ °С (исчезают полностью при $T \cong 1900$ °С) [8]. После LPHT отжига даже при 2000 °С, 1 ч (рис. 3б) эти линии не отжигаются, а надежно фиксируются. Наблюдаемые различия между HPHT и LPHT отжигами могут быть обу-

словлены отсутствием давления в последнем случае.

Агрегация азота при кратковременном высокотемпературном LPHT отжиге (2550 °С, 1 с) в спектрах поглощения слабо выражена. Край поглощения практически не смещается. В тоже время формируются никелевые центры в диапазоне 620÷780 нм, свидетельствующее об образовании (трансформации) азотно-никелевых комплексов [8].

Остаточное поглощение, связанное с неотожженными дефектами (широкие полосы с максимумами 430 нм и 340 нм, узкие линии в интервале 460÷580 нм и 620÷780 нм) формирует коньячный цвет центральной части кристаллов СТМ «Алмазот», выращенных из железо-никелевого расплава.

Заключение

Проведенные исследования показали, что LPHT отжиг так же, как и отжиг при стабилизирующем алмаз давлении, приводит к агрегации азота с изменением окраски кристаллов. Наблюдаемые при LPHT отжиге отличия в температурной трансформации никель-содержащих центров требуют дополнительного изучения.

Список литературы

1. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-treated diamonds: diamonds forever. Springer. 2013. 257 p.
2. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. // Драгоценные металлы. Драгоценные камни 2008. № 12(180). С. 155–163; 2009. № 2(182). С. 132–145; 2009. № 3(183). С. 127–148.
3. Meng Y.F., Yan C.S., Lai J. et al. // Proc Nat. Acad Sci USA. 2008. V. 105. P. 17620–17625.
4. Zaitsev A.M. // PNAS 2008. V. 105. P. 17591–17592.
5. Казючиц Н.М., Коновалова А.В., Азарко И.И. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 2. С. 1449–1461.
6. Андреев В.Д. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 695–701.
7. Анцыгин В.Д., Гусев В.А., Калинин А.А. и др. // Автометрия. 1998. № 1. С. 10–17.
8. Елисеев А.П. Оптически активные никелевые центры в алмазах: спектроскопия, строение, взаимная трансформация, пространственное распределение: автореферат дис. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Екатеринбург. 2009.

NITROGEN AGGREGATION IN Ib TYPE SYNTHETIC DIAMONDS AT LOW PRESSURE AND HIGH-TEMPERATURE ANNEALING

N. Kazuchits¹), M. Rusetsky¹), Y. Latushko¹), V. Kazuchits¹), A. Zaitsev²)

¹)Belarussian State University, 220030, Minsk, Belarus, Kazuchits@bsu.by

²)College of Staten Island and Graduate School of the City University of New York, NY, USA

A new technique for annealing of diamonds at low pressure and high temperature (LPHT) is considered. The absorption spectra of synthetic Ib diamonds are given before and after annealing. This is evident from a comparison of the spectra that nitrogen aggregation process takes place at the LPHT annealing diamond.

МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.И. Купчишин^{1,2)}, Б.Г. Таипова²⁾, А.А. Купчишин²⁾

¹⁾Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²⁾Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан,
ankupchishin@mail.ru

Изучено влияние содержания различных наполнителей на механические свойства композиционного материала на основе полиимида. Предложены физико-механические модели, удовлетворительно описывающие основные особенности зависимости деформации ε от напряжения σ .

Введение

В настоящее время современная техника использует 4 основных группы (класса) материалов со специфическим комплексом технологических и эксплуатационных свойств: металлы, керамика, полимерные и углеродные материалы. Их свойства определяются, прежде всего, типом связей, образующих соответствующие структуры [1-3]. Как известно, наполнение – один из основных способов создания композиционных материалов: резин, клеев, компаундов, лакокрасочных и других материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. При создании новых материалов главной задачей является улучшение комплекса их свойств. Цели введения наполнителей в полимеры следующие: придание композитам эксплуатационных свойств, которыми они ранее не обладали (тепло-, электропроводность, фрикционные или антифрикционные свойства, пониженная горючесть и т.д.); улучшение технологических свойств и перерабатываемости (повышение или снижение текучести, улучшение формоустойчивости, снижение усадки); изменение в широких пределах физико-механических, химических, оптических свойств; утилизации отходов и решение экологических задач, расширение ассортимента; снижение стоимости. При этом одно из основных свойств – сопротивление материала разрушению. Чаще всего это достигается применением армирующих наполнителей (волокон). Добавление до 5 – 15 % количества жесткоцепных молекул приводит к существенному росту физико-механических характеристик материала. Например, при добавлении к хрупкому полистиролу до 15 % каучука получают ударопрочный композиционный материал. Смешивая поликарбонат, полибутадиентерефталат и каучук, получают композицию с повышенной ударной прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к агрессивным и другим средам.

Основные результаты

В данной работе изучено влияние различных наполнителей на физико-механические свойства ряда композиционных пленок и предложены модели разрушения.

В качестве наполнителей использовались полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан) и поликарбонат (ПКАР).

Образцы изготавливались методом механического смешения на основе полиимидного лака и

растворов с различными концентрациями второго компонента.

Механические испытания композиционных материалов проводились на разрывной машине типа РМУ-0.05-1 со скоростью раздвижения захватов 36.09 ± 0.05 мм/мин. Перемещение захвата связанного с измерителем не превышало 0.1 мм. Испытания велись в виде одноосного растяжения с помощью специального реверсора при постоянной нагрузке и температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительной влажности воздуха $(45 \pm 5)\%$. Воздействие механической нагрузки производилось до полного разрыва образцов. Разрывная машина компьютеризирована и снабжена соответствующим программным обеспечением в виде стандартного Windows-приложения [4, 5].

Образцы в виде пленок специальными зажимами прикреплялись к разрывной машине. Рабочая область их составляла 50 мм (длина), 5 мм (ширина). Толщины: у полиимида – 35 мкм, композитных материалов – (70 - 140) мкм.

В таблице 1 представлены данные относительного удлинения и напряжения необлученных полимерных композиций на основе ПИ. Видно, что введение наполнителя ПЭТФ 2 мас.% приводит к улучшению механических свойств материала.

Таблица 1. Зависимость относительного удлинения от напряжения.

| ПИ | | ПИ _{АВ} + 2 мас.% ПКАР | | ПИ _{АВ} + 2 мас.% ПЭТФ | |
|-------------------|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| ε , % | σ , МПа | ε , % | σ , МПа | ε , % | σ , МПа |
| 36 | 51.7 | 59.5 | 34.2 | 104.8 | 75.73 |

При этом установлено, что введение концентрации 2 мас.% полиэтилентерефталата увеличивает прочность материала на 46 % и пластичности в 2.8 раз по сравнению с чистым полиимидом, а введение такой же концентрации поликарбоната приводит к уменьшению прочности на 34 % и к увеличению пластичности на 65 % по сравнению с чистым полиимидом. Улучшение механических свойств композитных материалов с наполнителем из ПЭТФ связано с тем, что происходит структурирование цепей полиимида пластичным каркасом полиэтилентерефталата. Изменения, связанные с введением поликарбоната, определяются с особенностью сетчатой матрицы полиимида с

одной стороны и с другой – с высокой жесткостью цепи для поликарбонатов.

Для описания физико-механических свойств предложены модели катастрофического разрушения материала [6].

В отличие от предыдущих работ [6] исследовалась зависимость относительного удлинения от напряжения (а не наоборот) для необлученных композитных материалов при различных наполнителях, поскольку для такого эксперимента именно ε является функцией, а σ – аргументом.

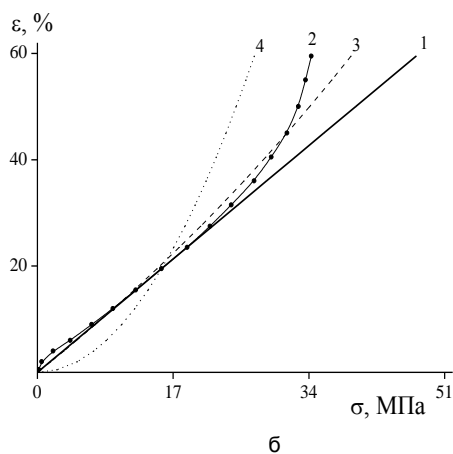
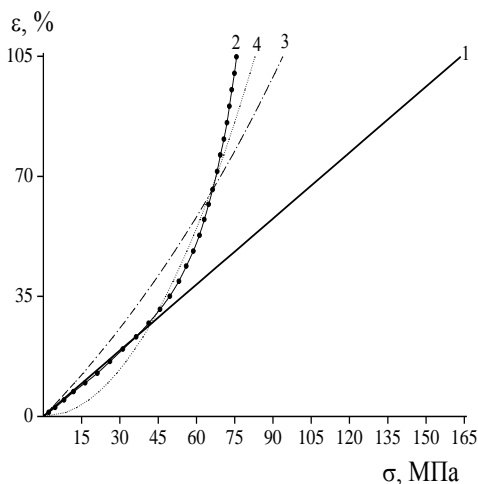


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения от напряжения для композитного материала: а – ПИАВ+ 2 масс.% ПЭТФ; б – ПИАВ+ 2 масс.% ПКАР. 1 – закон Гука, 2 – эксперимент, 3 – экспоненциальная модель; 4 – параболическая модель.

Использовалась экспоненциальная модель, в рамках которой зависимость деформации ε от напряжения σ представляется в виде:

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) - 1, \quad (1)$$

здесь σ_0 – это величина напряжения, при котором $\varepsilon+1$ увеличивается в e -раз.

При разложении выражение (1) в ряд можно получить, что при $\sigma \ll E$ оно переходит в закон Гука. Аналогичным образом, можно вывести зависимость ε от σ для экспоненциально-квадратичной и параболической моделей:

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\sigma^2}{E^2}\right) - 1, \quad \varepsilon = \frac{\sigma^2}{E^2}. \quad (2)$$

На рисунке 1 представлены экспериментальные и расчетные зависимости ε от σ для различных моделей и композитов.

Как видно из рисунков, лучше всего экспериментальные данные для композитного материала с ПЭТФ описывает параболическая модель, а для композиции с поликарбонатом – экспоненциальная модель.

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

Вид и концентрация наполнителей приводит к существенным изменениям физико-механических свойств материала. Установлено, что концентрация с 2 мас.% ПЭТФ приводит к росту прочности материала на 46 % и к монотонному увеличению пластичности в 2,8 раз. Введение 2 мас. % поликарбоната ведет к увеличению пластичности в 1,65 раза, с соответствующим понижением прочности на 34 %.

Предложены различные модели при одноосном нагружении материалов. Наилучшее согласие с экспериментом дают экспоненциальная и параболическая модели.

Список литературы

1. Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Abadie.M., Жубанов Б.А. и др. Полимеры специального назначения. Алматы: 2006. 310 с.
2. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2010. 68 с.
3. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов /учебное пособие. М., 2010. 98 с.
4. Дискант Г.А., Заманова С.К., Купчишин А.И., Колесов Г.Е., Мурадов. А.Д. // Вестник Казахского национального университета им. аль-Фараби. Серия физическая, 2005. № 2(20). С. 75-79.
5. Комаров Ф.Ф., Таипова Б.Г., Купчишин А.И., Мурадов А.Д.// Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 53-58.
6. Купчишин А.И., Таипова Б.Г., Купчишин А.А., Кожамкулов Б.А.// Механика композитных материалов. 2015. Т. 51, № 1. С.159 – 164.

MODELS SATISFACTORILY OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYIMIDE

A.I. Kupchishin^{1,2)}, B.G. Taipova²⁾, A.A. Kupchishin²⁾

¹⁾Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., Almaty, 050040, Kazakhstan

²⁾Kazakh National Pedagogical University Abai, Almaty, Kazakhstan, ankupchishin@mail.ru

The influence of content of different fillers to the mechanical properties of composite material based on polyimide. Physical and mechanical models satisfactorily describing the main features of dependence the stress-strain were proposed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ КРЕМНИЙ-германиевых соединений на пучке протонов

В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Б.М. Широков
 ННЦ ХФТИ, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108, Украина,
 levenets@kipt.kharkov.ua, shchur@kipt.kharkov.ua

Создание высокотехнологичных полупроводниковых материалов в виде плотных конденсатов на основе кремния и германия методом совместного осаждения из газовой фазы требует тщательного выбора параметров осаждения и соответствующих методов контроля, позволяющих оперативно получать информацию о характеристиках полученных материалов, включая массовое содержание основных и легирующих компонентов, толщину осажденного слоя, равномерность распределения элементов вдоль поверхности и по глубине образца. Подобные структуры могут, в соответствии с предназначением изготавливаемого изделия, наноситься на разнообразные подложки – углерод, кремний, вольфрам, молибден, сплавы олова и ниобия. При малой толщине осажденного слоя от сотен нанометров до единиц микрометров, при исследовании подобных структур могут возникать сложности, связанные с регистрацией аналитического сигнала в условиях мешающего фона подложки. В предлагаемой работе показаны возможности решения подобного рода задач на основе использования пучка протонов от электростатического ускорителя. Использование характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами, позволило получить данные о влиянии различных параметров режима осаждения на состав получаемых материалов, равномерность распределения отдельных компонентов, и обеспечить, тем самым, развитие технологии производства и совершенствование качества подобных изделий. Показано, что использованный подход позволяет определять содержание германия и кремния в широком диапазоне концентрации от десятых долей до десятков процентов масс. без разрушения анализируемых объектов. Проведенные исследования показали также, что в случае интерференции рентгеновских линий определяемых элементов с излучением от подложки возможно определение содержания германия и кремния по мгновенному гамма излучению из ядерных реакций на ядрах изотопов атомов этих элементов. Использование резонансов из ядерных реакций и измерения интенсивности рентгеновского излучения при нескольких величинах энергии протонов, позволяют также определять толщину осажденного слоя и профили концентрации отдельных элементов.

Введение

При создании технологии совместного газофазного осаждения кремний-германиевых соединений водородным восстановлением из хлоридов возникает потребность в определении макросостава полученных покрытий, а также содержания в них некоторых примесей. Для аналитического обеспечения технологических операций могут быть использованы ядерно-физические методы анализа, использующие пучки заряженных частиц. Макросостав Si-Ge соединений может быть определен по характеристическому рентгеновскому излучению (х.р.и.), возбуждаемому протонами, - метод ХРИ (PIXE), или по мгновенному излучению из ядерных реакций – метод МИЯР (PIGE). В случае анализа содержания Ge в качестве аналитических могут быть использованы характеристические рентгеновские линии K-серии: $K_{\alpha 1}$ с энергией 9.885 кэВ и $K_{\beta 1}$ с энергией 10.980 кэВ и γ -линия с энергией 595.9 кэВ из реакции $^{74}\text{Ge}(p, p'\gamma)^{74}\text{Ge}$.

Для определения кремния могут быть использованы линии х.р.и. $K_{\alpha 1}$ с энергией 1,740 кэВ и $K_{\beta 1}$ с энергией 1,829 кэВ, а также линии γ -излучение из реакций на ядрах изотопов кремния с энергиями 1.266 кэВ из реакции $^{30}\text{Si}(p, \gamma)^{31}\text{P}$, 1.273 кэВ из реакции $^{29}\text{Si}(p, p'\gamma)^{29}\text{Si}$, 4343 кэВ из реакции $^{28}\text{Si}(p, \gamma)^{29}\text{P}$. Линии из реакций $^{29}\text{Si}(p, \gamma)^{30}\text{P}$, $^{30}\text{Si}(p, \gamma)^{31}\text{P}$ с энергиями 5.9 МэВ и 7.9 МэВ соответствуют резонансным состояниям, достигающимся при энергиях протонов 417 и 620 кэВ соответственно и могут быть использованы для определения содержания кремния в тонких поверхностных слоях, определения толщин осажденных пленок и профиля концентрации.

Определение концентрации анализируемого элемента в образце может быть выполнено ме-

тодом внешнего стандарта или методом фундаментальных параметров.

Материалы и задачи исследования, экспериментальное оборудование

Как известно, при газофазном осаждении для получения однородных конденсатов необходимо наличие парогазового потока, способного обеспечить высокую стабильность условий осаждения на всей поверхности подложки в течение всего времени протекания процесса.

С использованием совместного газофазного восстановления водородом хлоридов кремния и германия на горячих подложках была изготовлена серия образцов, каждый из которых соответствовал определенной вариации экспериментальных параметров. На основании анализа состава и равномерности полученных материалов возможно получить уточненные данные об условиях осаждения и внести необходимые изменения в технологический процесс.

Исследовались четыре образца, представлявшие собой пленки толщиной 10-12 мкм, осажденные на подложку из кремния толщиной 0.5 мм и диаметром 38 мм. Три образца имели выраженную зональную структуру, обусловленную различиями в температуре, времени и расходе материалов при формировании осажденного слоя. На рис. 1 приведены фотографии двух, более сложных по конфигурации, третий образец имел две зоны, а четвертый был получен осаждением при постоянных параметрах и не имел отличий на разных участках поверхности.

Задачей исследования было определение концентрации германия в различных зонах и исследование равномерности его распределения в пределах одной зоны, установления наличия

или отсутствия корреляции в варьировании контролируемых параметров газофазного осаждения и составе получаемых изделий, для внесения необходимых изменений в технологический процесс.



Рис. 1. Фотографии образцов №1 и №2 с выраженной зональной структурой.

Для определения содержания базовых компонентов была приготовлена серия стандартов, в которых концентрация германия изменялась от 0.5 до 30 % массовых. Измерения выполнены на экспериментальном канале ХРИ и ЯР аналитического ядерно-физического комплекса «Сокол» [1]. При облучении мишеней протоны падали на мишень по нормали к ее поверхности. Проекция пучка на мишень представляла собой круг диаметром 1 мм. Для регистрации рентгеновского излучения использовался Si-pin-детектор с толщиной Be-фольги 12 мкм в выходном окошке. Детектор был установлен под углом 135° по отношению к направлению пучка протонов, а вывод рентгеновского излучения из вакуумной камеры в атмосферу осуществлялся через окно с Be-фольгой толщиной 25 микрон. Между фольгой и детектором помещался коллиматор из алюминия толщиной 5 мм с диаметром отверстия 1.5 мм. Для уменьшения интенсивности излучения К-серии кремния использовался поглотитель из полиэтилена толщиной 90 мкм. Параллельно с рентгеновским излучением регистрировалось γ -излучение, возникающее в реакциях на ядрах изотопов кремния и германия. Для регистрации γ -квантов использовался Ge(Li)-детектор, расположенный вне камеры под углом 0° по направлению к движению пучка протонов.

Проведение измерений, полученные результаты

Чтобы оценить влияние состава матрицы на выход германия были рассчитаны по программе TRIM [2] величины тормозных потерь протонов в диапазоне энергий 0.3-1.7 МэВ в средах, имеющих следующий состав: от 0.5%Ge-99.5%Si, 5%Ge-95%Si, 20%Ge-80%Si, 30%Ge-70%Si, 100%Ge. Расчеты показали, что для данного диапазона энергий протонов различие в тормозных потерях и связанное с ним различие в выходах х.р.и. германия для матриц, в которых содержание германия составляет 0.5-30 %, не превышает нескольких процентов. Стандартные образцы были использованы для отработки методики анализа элементного состава исследуемых образцов, выбора аналитических линий, параметров пучка протонов.

Поскольку анализируемые образцы представляли собой двухслойные структуры, в которых материал подложки – кремний совпадал с базовым материалом исследуемого слоя, при измерениях использовали энергию протонов 500-700 кэВ, при которых пробег протонов в веществе осажденного слоя не превышал его толщину – 10 мкм для 700 кэВ [2].

Для определения содержания германия и кремния в образцах, имеющих зоны, осажденные при отличающихся параметрах, была выполнена серия измерений в точках, расположенных в каждой из зон. В каждом из образцов было выделено характерное для него количество зон. Порядковый номер зоны увеличивался от центра мишени к краю. В первом образце было выделено 4 зоны и исследован переходной участок между зонами 1 и 2, во втором – 5 зон, в третьем – 2. Для четвертого образца, состоявшего из одной зоны, и образца №1 были выполнены исследования равномерности распределения германия в пределах одной зоны.

Энергия и ток пучка протонов при анализе элементного состава составляли 700 кэВ и 50 нА. Измерения спектров рентгеновского излучения выполнялись до набора заряда протонов на мишени 10 мкКл, что обеспечивало статистическую погрешность определения суммы счетов в пиках аналитических линий 0.2 %. В каждой позиции измерялось три спектра для повышения точности анализа и оценки влияния облучения протонами объекта на его элементный состав. Результаты измерений не обнаружили существенных различий и при вычислении концентраций были усреднены.

Массовое содержание определялось с использованием внешнего стандарта, который облучался протонами при тех же экспериментальных условиях, что и исследуемый образец. Результаты определения элементного состава образцов приведены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1. Массовое содержание Si и Ge в образцах осажденных пленок с зональной структурой, % мас.

| Зона | Эл. | №1 | №2 | №3 |
|------|-----|------------|------------|------------|
| 1 | Si | 93.41±0.62 | 99.94±0.59 | 99.78±0.53 |
| | Ge | 6.59±0.30 | 0.06±0.02 | 0.22±0.03 |
| 1/2 | Si | 94.29±0.21 | | |
| | Ge | 5.71±0.21 | | |
| 2а | Si | 96.82±0.59 | 99.89±0.73 | 98.10±0.61 |
| | Ge | 3.18±0.16 | 0.11±0.01 | 1.90±0.10 |
| 3 | Si | 97.69±0.55 | 99.40±0.63 | |
| | Ge | 2.31±0.11 | 0.60±0.05 | |
| 4 | Si | 99.71±0.58 | 97.67±0.57 | |
| | Ge | 0.29±0.02 | 2.33±0.16 | |
| 5 | Si | | 93.85±0.54 | |
| | Ge | | 6.15±0.32 | |

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 для образцов №1 и №2 существует выраженная радиальная зависимость в распределении германия от центра мишени к краю: в первом случае возрастание, во втором - убывание. Для второго образца изменение содержания германия по зонам носит более плавный характер, что достигнуто благодаря лучшему усреднению режимов прогрева. Эти результаты хорошо согласуются с

ожидаемыми, исходя из условий осаждения. Для № 1 образца было выполнено также исследование содержания в переходной области между зонами 1 и 2, что позволило получить более точное представление о механизмах влияния экспериментальных параметров на формирование пленок. Полученные данные находятся в соответствии с расчетными и указывают на высокую степень и оперативность влияния процедур, ответственных за процесс осаждения, на изменение состава изделия. Для третьего исследованного образца зафиксировано превышение ожидаемого, исходя из условий технологического процесса в реакционной камере, содержания германия в первой зоне и удовлетворительное согласие для второй.

Таблица 2. Массовое содержание Si и Ge в образцах №1, №4 в точках, относящихся к одной зоне, % мас.

| № изм. | Эл. | №3 | №4 |
|--------|-----|------------|------------|
| 1 | Si | 98.20±0.60 | 99.72±0.59 |
| | Ge | 1.92±0.11 | 0.28±0.02 |
| 2 | Si | 98.05±0.57 | 99.71±0.61 |
| | Ge | 1.89±0.10 | 0.29±0.03 |
| 3 | Si | | 99.75±0.63 |
| | Ge | | 0.25±0.02 |

В образце № 3 исследовалось содержание базовых компонентов в двух точках, относящихся ко второй зоне, симметрично удаленных от центра на 6 мм.

Для образца №4 измерения выполнены в центре мишени и на удалении 6 мм от центра симметрично в двух точках. Как видно из приведенных данных, в пределах одной зоны содержание кремния и германия изменяется незначительно,

различие не превышает погрешности измерений, что указывает на высокую стабильность температурных условий и газовых потоков при осаждении из газовой фазы. Количественные показатели содержания германия и кремния полученные в результате анализа соответствуют прогнозным ожиданиям на основе выбранного режима осаждения.

Заключение

Показано, что использованная методика, основанная на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами, позволяет без разрушения исследуемого объекта получать данные о содержании и распределении кремния и германия в широком диапазоне концентраций в пленках толщиной от нескольких микрометров и более, осажденных из газовой фазы. При необходимости возможно осуществление локального анализа вдоль поверхности образцов с разрешением до десятых долей миллиметров и по глубине, используя резонансы в ядерных реакциях и методы, основанные на измерении серии выходов х.р.и. образца с изменяющейся энергией протонов.

Список литературы

1. Бондаренко В.Н., Глазунов Л.С., Гончаров А.В. и др. // Аналитическая установка для ядерно-физических методов анализа. Научные ведомости. Серия физика. Белгородский государственный университет. 2001. №2 (15). С.86-92.
2. Ziegler J.F., Ziegler M.D. and Biersack J.P. // "SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter (2010)". Nucl. Instr. and Meth. 2010. V. B268. P. 1818-1823.

THE USING OF PROTONS BEAM FOR THE STUDYING OF CONTENT OF SI-GE ALLOYS OBTAINED BY CVD METHOD

Levenets Volodymyr, Oleksandr Omelnik, Shchur Andriy, Boris Shirokov
NSC KIP&T, Academichna st., 1, Kharkiv, 61108, Ukraine,
levenets@kipt.kharkov.ua, shchur@kipt.kharkov.ua

The creating of semiconductor hi-tech materials based on silicon and germanium by CVD methods needs of accurate choice of deposition parameters and available analytical control methods, which allows to obtain an express information about material characteristics, such as mass contents of basic components and impurities, thickness of deposited layer, homogeneity of distribution elements of interest in depth and along of surface. Such binary semiconductor structure may be deposited on various backing: carbon, silicon, tungsten, molybdenum tin and niobium alloys, according to where product will be used. If the thickness of deposited layer is small – from some hundred of nanometers to some micrometers, the great problems may be arose when an analytical signal from element of interest would be interfered with intensive background emission from substrate. In proposed work the possibilities of solving of such problems are shown using the protons beam from electrostatic accelerator. The using of PIXE allows to obtain the data according to influence of various parameter of deposition on quantitative qualitative features of material and to provide, in such a way, the development of technology of manufacturing and improvement of properties of similar units. It is shown, that this approach allows determining the content of germanium and silicon in a wide diapason of concentration - from hundredth parts to some tens of mass percents without destruction of samples analyzed. Our study shown that, if interference of X-rays lines of determined elements with emission of substrate takes a place, germanium and silicon may be determined using momentum γ -emission from reactions of protons on isotopes of atomic nuclei these elements. The using of resonances from nuclear reactions and measurements f X-rays intensity of emission for a number of values of protons energy allows determining depth of deposited layer and depth profiles of some elements.

МАССОПЕРЕНОС МЕЖДУ ЭЛЕКТРОДАМИ МАГНИТОИЗОЛИРОВАННОГО ДИОДА, РАБОТАЮЩЕГО В ДВУХИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

С.К. Павлов¹⁾, А.Е. Лигачев²⁾, Г.В. Потемкин¹⁾, Г.Е. Ремнев¹⁾

¹⁾ФГАОУ ВО НИ ТПУ, ИФВТ, лаб. № 1,634028,

пр. Ленина, 2а, к. 11, Томск, Россия, er.gvp@yandex.ru

²⁾Институт общей физики имени А.Н. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, Москва, Россия, carbin@yandex.ru

С помощью элементного микроанализа поверхности потенциального графитового электрода технологического ускорителя мощных пучков ионов углерода установлен перенос материала между электродами магнитоизолированного диода, работающего в двухимпульсном режиме - от заземленного электрода из нержавеющей стали на поверхность потенциального графитового электрода, влияющий на элементный состав ионного пучка.

Введение

Для формирования эффективных защитных покрытий на изделиях из металлов и сплавов и многих конструкционных материалов могут быть использованы несепарированные ионные пучки, как стационарные, так и импульсные при условии, что они не содержат примесей, снижающих эксплуатационные свойства модифицируемого слоя [1-3]. Определение оптимальных режимов работы и конструкции ускоряющего зазора является серьезной задачей при разработке технологических установок, генерирующих мощные ионные пучки МИП. Одним из факторов, оказывающим существенное влияние на свойства обрабатываемой поверхности, является междуэлектродный массоперенос в магнитоизолированном диоде.

Перенос материалов между электродами при импульсных пробоях вакуумного зазора детально изучался многими исследователями [1] в связи с разработкой электронных устройств и ускорительной техники. В последнем случае одной из важных проблем является получение в анод-катодном (А-К) зазоре плотной парогазовой плазмы, позволяющей формировать мощные пучки не газовых ионов наносекундной длительности [1-3]. Для установок, генерирующих мощные пучки ионов МИП металлов или углерода, типичной является конструкция электродов, в которой потенциальный электрод соответствующей конфигурации (в плоской или фокусирующей геометрии) выполнен из материала, ионы которого необходимо получить, а заземленный (К) изготовлен из жаропрочного сплава, с низким давлением насыщенных паров и максимально стойкого к распылению его поверхности [2, 3].

Основная часть

Для получения МИП из углеродной плазмы в [3] было успешно использовано явление взрывной эмиссии [2] и применен двухимпульсный режим работы магнитоизолированного диода. Интерес к ионам углерода обусловлен возможностью получения карбидосодержащих защитных слоев на поверхности обрабатываемых изделий из металлических материалов, а также электрофизическими свойствами графита [3] и его необычно высоким давлением насыщенных паров.

На рис. 1 схематично представлена конструкция зазора магнитоизолированного диода ТЕМП-4М с изогнутым потенциальным электродом – 1, изготовленного из реакторного графита [3] с пористостью до 30% и заземленным – 2, выполненным в виде изогнутой решетки с прорезами шириной 4 мм и прозрачностью 60%, из нержавеющей стали 12Х18Н10Т [2].

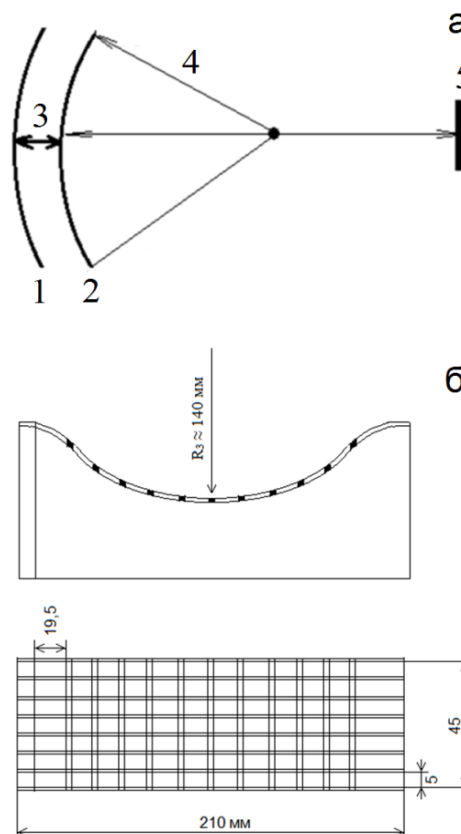


Рис. 1. а) Схема устройства формирования МИП. 1 - потенциальный электрод, 2 - заземленный электрод, 3 - межэлектродное расстояние, 4 - фокусное расстояние, 5 - мишень. б) геометрия заземленного электрода, выполненного из нержавеющей стали.

Эта конструкция, уменьшающая расходимость формируемого потока заряженных частиц, отличается простотой в эксплуатации, высокой износоустойчивостью и хорошей воспроизводимостью геометрии диода при переборке. На опытно-технологической установке ТЕМП-4М [2] с энергией однозарядных ионов 250–300 кэВ, работающей в двухимпульсном режиме были проведены исследования влияния переноса материала заземленного электрода на свойства формируемого пучка ионов углерода. Типичная осциллограмма ускоряющего напряжения и полного тока диода представлена на рис. 2.

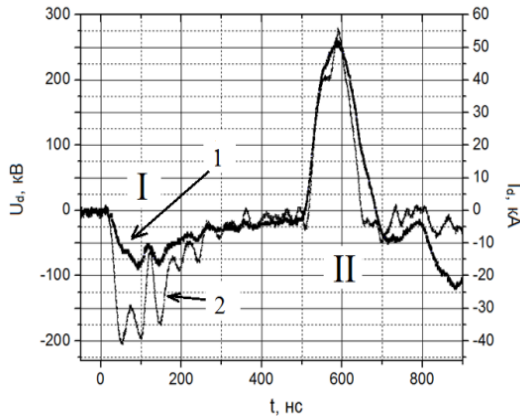


Рис. 2. Типичная осциллограмма напряжения и полного тока диода. 1 - напряжение, 2 - полный ток; I - плазмообразующий импульс, II - ускоряющий импульс.

Плазмообразующий отрицательный импульс на графитовом потенциальном электроде имел параметры - ($t \approx 300$ нс, $U \approx 200$ кВ), а второй - положительный - ($t \approx 100$ нс, $U \approx 250$ кВ) ускорял однозарядные ионы углерода до энергии 250 кэВ. Установочная плотность ионного тока, определяемая зазором - 3 и расстоянием между мишенью и заземленным электродом - 4, находилась в диапазоне 30–300 А/см². Полный ток диода измерялся поясом Роговского с обратным витком. Оценка плотности потока ионов, извлекаемого вторым импульсом, производилась с помощью коллимированного цилиндра Фарадея с магнитной отсечкой. При импульсном воздействии на графитовый электрод интенсивных потоков направленной энергии над его поверхностью создается пылевая плазма (неидеальная плазма с конденсированной дисперсной фазой). Свойства графитовой плазмы, образующейся в подобных случаях, изучены менее детально, чем для металлов, и ее поведение существенно отличается от спокойной холодной плазмы, описанной Лэнгмуром [4]. Температура плавления графита составляет 4800 К, а реализовать плавление можно, лишь достигнув давления в камере ~ 100 бар. В вакууме при высоких температурах, особенно выше 2000 К, графит усиленно сублимирует [5]. Параллельные слои графита между собой связаны слабо, что является причиной «отщепления» молекул, кластеров и даже макрочастиц в процессе образования МИП ионов углерода.

По данным [5] при температуре 4979 К, достигнутой высокоскоростным нагревом графита

пучком лазера парциальные давления частиц, определенные с помощью масс-спектрометра составляли: для $C_1 - 41.3$ бар, $C_2 - 9.4$ бар, $C_3 - 49.5$ бар, $C_5 - 0.23$ бар, $C_7 - 0.15$ бар, а суммарное давление сублимата - 100 бар, без учета присутствующих при высокоскоростной сублимации графита в вакууме кластеров и фрагментов [6].

Высокая объемная плотность неравновесной сублимационной углеродной плазмы, создаваемая первым высоковольтным импульсом, позволяет формировать импульсные потоки заряженных частиц плотностью до $10^{13} - 10^{15}$ ион/см².

Следующий, теперь положительный, импульс (рис. 2, II) на потенциальном электроде заставляет положительно заряженные частицы углеродно-пылевой плазмы двигаться в направлении заземленного электрода из нержавеющей стали. Часть потока частиц углерода (примерно 40%) с плотностью мощности, превосходящей критическую (для зазора = 8.5 мм), падает на решетку из нержавеющей стали и образует вторичную парогазовую плазму, в которой присутствуют все ионы и нейтралы химических элементов, входящих в состав нержавеющей стали.

Время существования на поверхности заземленного электрода участков с температурой, при которой скорость испарения сравнима со скоростью испарения во время соударения с потоком углеродных частиц, превышает длительность второго импульса в 2-3 раза [7]. Таким образом, после каждого импульса на поверхности графитового электрода из вторичной парогазовой плазмы осаждаются отрицательно заряженные частицы и нейтралы элементов, содержащихся в нержавеющей стали.

Для оценки изменения состава поверхностного слоя графитового электрода, проработавшего около 2-х лет, были выпилены два образца: первый из рабочей поверхности, а второй из его внутренней части.

Состав (вес. %) поверхностного слоя образцов определялся с помощью энергодисперсионного детектора растрового электронного микроскопа Quanta 600. На рис. 3. представлены типовые данные элементного состава рабочей поверхности потенциального графитового электрода после двухлетней эксплуатации. Микроанализ образца, выпиленного из внутренней части потенциального электрода, показал, что в нем, кроме углерода, содержится значительное количество кислорода - 22%, по видимому, в виде соединения СО в порах.

В таблице 1 проведено сравнение состава рабочей поверхности графитового электрода с составом нержавеющей стали, из которой выполнен заземленный электрод.

Процессы образования взрывоэмиссионной плазмы на потенциальном электроде должны были бы приводить к удалению с его поверхности компонент осажденного вещества заземленного электрода каждым последующим импульсом. Однако вместо этого происходит накопление материала элементов заземленного электрода на рабочей поверхности графитового электрода и, как следствие, изменение состава потока частиц, идущих на облучаемый образец или деталь.

Аномальным фактом является очень высокая скорость обогащения поверхности графита медью.

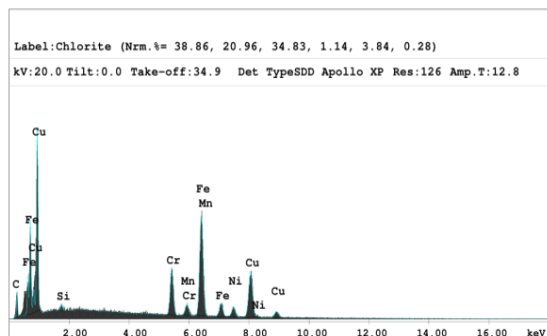


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности потенциального электрода.

Таблица 1. Поверхностный состав электродов.

| Образец мат. вес. % | Заземленный электрод (нерж. сталь) | Поверхность графитового электрода, после эксплуатации |
|---------------------------|--|---|
| C | 0.12 | 3 |
| Cr | 17-19 | 12 |
| Fe | 60-64 | 39 |
| Mn | 2 | 2 |
| Ni | 9-11 | 6 |
| P | 0.03 | - |
| S | 0.02 | - |
| Si | 0.8 | 1 |
| Ti | 0.5-0.8 | - |
| Cu | 0.3 | 37 |

Обработка поверхности деталей углеродным ионным пучком, содержащим примеси Cr, Fe, Ni, Ti, Cu, Mn, может приводить к непрогнозируемым характеристикам модифицируемого слоя образца или детали.

Заключение

Данные проведенных исследований указывают на целесообразность замены материала заземленного электрода из нержавеющей стали на графит или чистый металл (Mo, W), так как при использовании технологического ускорителя для обработки деталей, элементный состав поверхности потенциального электрода влияет на состав ионного пучка и, как следствие, свойства модифицируемого слоя.

В противном случае необходима систематическая чистка поверхности потенциального графитового электрода.

Список литературы

1. Мезяц Г.А. Взрывная электронная эмиссия. М.: Физматлит, 2011. 280 с.
2. Лигацев Е.И., Ремнев Г.Е., Усов Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. Вып. 22. С. 1404-1406.
3. Isakov I.F., Kolodii V.N., Orekunov M.S., et. all // Vacuum. 1991. Vol. 42, № 1/2. P.159-162.
4. Фортнов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. М.: Физматкнига, 2004. 528 с.
5. Савватимский А.И. Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2014. 257 с.
6. Von Helden G., Ming-The Hsu, Gottsetal N. // J. Phys. Chem. 1993. № 97. P. 8182-8192.
7. Лейбу А.Я., Шулов В.А., Майер А.Е., Яловец А.П. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. №11. С. 22-33.

MASS TRANSFER BETWEEN ELECTRODES OF A MAGNETICALLY INSULATED DIODE OPERATED IN TWO PULSE MODE

S. Pavlov¹), A. Ligachev²), G. Potyomkin¹), G. Remnev¹)

¹) Tomsk Polytechnic University, lab. #1,

Lenina ave., 2a, Tomsk, 634028, Russia, ep.gvp@yandex.ru

²) A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
Vavilova, 38, Moscow, Russia, carbin@yandex.ru

Investigations of the surface of a potential graphite electrode of the technology source of high-intensive beams of ions of carbon by elemental microanalysis are presented. It is established that there is transfer of material between the electrodes magnetically insulated diode operating in double-pulse mode - of the ground electrode made of stainless steel to the surface of the potential graphite electrode, which affects on the elemental composition of the ion beam.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Т.Д. Раджабов, А.М. Назаров, М.П. Парпиев, Ю.В. Писецкий, Д.Э. Курбанов, Т.А. Уразов
Ташкентский государственный технический университет
ул. Университетская, 2, Ташкент, Узбекистан, nazarov_58@rambler.ru

Для осаждения просветляющих покрытий и покрытий из других материалов было разработано электроразрядное устройство простой конструкции с цилиндрическим тигельным испарителем. В устройстве использован эффект зажигания разряда в полом катоде с горячим испаряющимся анодным электродом.

Введение

Большой научный и практический интерес представляет исследование воздействий ионных потоков в вакууме в комбинации с осаждением покрытий на элементный состав, структуру и свойства материалов и систем покрытие-основа, в том числе модификация металлов, оксидов, полимеров. Следует отметить сравнительно высокую эффективность воздействия потоков «тяжелых» ионов на материалы, специфическое сочетание происходящих термических, радиационных и химических процессов, многообразные проявления атомных взаимодействий в свойствах обрабатываемых материалов и покрытий. Комплексное изучение этих явлений, по сути, является самостоятельной проблемой в физике твердого тела и материаловедении.

Значительные успехи уже достигнуты как в области производства изделий электронной техники, так и при обработке конструктивных материалов, в том числе нанесении покрытий. Следует отметить разработку таких высокоэффективных технологических вакуумных процессов как ионное легирование, в том числе импульсными потоками и конденсацию покрытий с ионной бомбардировкой при вакуумно-дуговом испарении материалов (КИБ-процессы). В настоящее время эти технологии широко используются при введении примесей в полупроводниковые материалы, формировании защитно-декоративных покрытий, например, нанесении нитрида титана, износостойких покрытий.

Заметный интерес представляют менее изученные процессы вакуумного ионно-стимулированного осаждения функциональных покрытий (ion plating, ion beam assisted deposition) с использованием вариантов ионного воздействия на формируемое покрытие, в частности, частичной ионизации потока паров металлов. Комбинированное с ионной обработкой осаждение покрытий расширяет возможности получения структур типа покрытие-основа за счет управления параметрами ионного потока.

Основная часть

В настоящее время отсутствует конкретная информация по важным аспектам физических процессов, происходящих при конденсации покрытий толщиной 0,01-1,0 мкм с одновременной ионной обработкой и (или) последующей имплантацией ионов. Различие материалов покрытий и подложек, разнообразие устройств и режимов ионной и ионно-плазменной, а также последую-

щей обработки не позволяет определить количественные критерии эффективности ионных воздействий на параметры покрытий, полностью раскрыть механизмы, а главное - правильно оценить возможности ионной обработки материалов.

Сравнительно мало изучено влияние ионной обработки на проводящие, отражающие, маскирующие, полимерные покрытия, практически нет комплексных исследований по многослойным структурам сложного состава. Важным представляется выяснение вопросов, связанных с количественным соотношением режимов ионно-стимулированных процессов и параметров формируемых функциональных покрытий, а также определение совокупности параметров ионного осаждения или высокоэнергетичной ионной обработки, с помощью которых можно описать воздействие ионов на конденсат (структуру покрытие-основа). Последняя проблема нетривиальна, поскольку в реальной системе ионного осаждения энергетические параметры связаны с вакуумными и термическими, а также зависят от химических свойств материалов, режимов предварительной или последующей ионной обработки.

Много вопросов остается в сфере создания научных основ для принципиально новых процессов формирования функциональных покрытий с улучшенными адгезионными, коррозионными, защитно-декоративными и другими характеристиками на базе вакуумных ионных обработок и их сочетания с другими технологиями. Реализация перспективных ионных методов обработки поверхности материалов в промышленном производстве задерживается из-за недостаточной изученности возможностей таких процессов как формирование покрытий с ионной обработкой и отсутствия соответствующего оборудования. Исключение в какой-то степени составляют специальные вакуумно-дуговые установки и процессы нанесения покрытий TiN и ряда металлов, но эти методы практически не используются в микроэлектронике, оптике, обработке полимеров из-за высокой температуры и наличия капельной фракции в потоке.

Научный и практический интерес представляет исследование влияния физико-технологических факторов ионной обработки на основные параметры композиционных структур покрытие-подложка. Создание новых устройств осаждения и модификации материалов позволяет создавать ряд качественно новых изделий и установок, в том числе для обработки металлов, полупроводников и создания композиционных материалов.

Уменьшение количества отражаемого света в однослойных просветляющих покрытиях происходит вследствие интерференции лучей, отраженных от границ пленка-воздух и пленка-подложка. Значение показателя преломления пленки подбирается таким образом, чтобы интенсивности отраженных лучей от обеих границ пленки были бы равны. Если толщина пленки обеспечивает разность хода отраженных лучей, равную половине длины волны падающего излучения, то отраженные лучи вследствие интерференции уничтожаются.

Известно, что существует прямая аналогия между оптическими просветляющими покрытиями и согласующими устройствами СВЧ. Для линий передачи СВЧ основной характеристикой является волновое сопротивление, которое аналогично показателю преломления оптической среды.

С точки зрения техники СВЧ все рассмотренные выше просветляющие покрытия соответствуют одно или двухкаскадным трансформаторам сопротивления на отрезках длинных линий с фиксированным волновым сопротивлением.

Широкие исследования проблемы согласования в технике СВЧ показали возможность и других решений: согласование с помощью цепей сосредоточенного характера; согласование с помощью плавных трансформаторов на длинных линиях.

Цепи сосредоточенного характера: обычно согласующие устройства такого типа представляют собой фильтры низких частот или полосовые, при этом ФНЧ более широкополосны. Цепи сосредоточенного характера мало пригодны как просветляющие структуры солнечных элементов, вследствие очень малой длины волны оптического излучения (так как размер структур должен быть много меньше длины волны). Однако с развитием технологий наноструктур построение соответствующих просветляющих структур становится вполне возможным. Отсутствие технологий изготовления в настоящее время препятствует их практическому применению.

Некоторые возможности дает самоорганизация наноструктур на поверхности кремния, чем видимо и объясняется наличие положительного эффекта в К.П.Д. солнечных элементов после нанесения на поверхность пленок нанометровой толщины, что описано в литературе.

Согласование с помощью плавных трансформаторов на длинных линиях: Согласование с помощью аналогов плавных (экспоненциальных) трансформаторов на длинных линиях вполне возможно технически. Для этого необходимо покрыть кремний толстым (толщина много больше длины волны) слоем с показателем преломления, плавно меняющимся от показателя преломления покровного материала до показателя преломления кремния. Большая толщина обычно приводит к значительным потерям на рассеяние и поглощение. Однако такие покрытия очень широкополосны спектрально и практически не имеют угловой зависимости коэффициента отражения. Они могут быть весьма перспективны при условии разработки технологии получения прозрачных сред, содержащих наноразмерные металличе-

ские кластеры в различной концентрации, что приводит к соответствующему изменению эффективного показателя преломления пленки. Такие среды в технике СВЧ называются «искусственными» диэлектриками и на их основе делают линзы СВЧ.

Эффективный показатель преломления пленки можно также менять в процессе реактивного напыления металлов (титана, тантала), изменяя концентрацию кислорода. Пленка оксида также будет содержать наноразмерные металлические кластеры в различной концентрации.

Главные трудности нового подхода к просветлению – большая необходимая толщина пленки. Толщины должна быть не менее 2-3 длин волн.

Однако разработка технологии получения «искусственного» диэлектрика оптического диапазона в виде оксидного слоя с металлическими нанокластерами открывает новые возможности при разработке традиционных интерференционных покрытий. Пленка оксида может содержать наноразмерные металлические кластеры разного размера и в различной концентрации.

Появляется возможность плавного изменения показателя преломления, а диапазон показателей преломления расширяется в сторону больших значений. Некоторое поглощение в «искусственном» диэлектрике видимо будет несущественно ввиду малой толщины слоя.

Исходя из выше изложенного можно сделать вывод, что разработка технологии получения «искусственного» диэлектрика оптического диапазона в виде оксидного слоя с металлическими нанокластерами в процессе реактивного напыления металлов (титана, тантала) является достаточно актуальной задачей.

Для создания технологии получения пленок с регулируемым показателем преломления для просветляющих покрытий солнечных элементов рассмотрены возможности экспериментальных методов исследования газоразрядных и других вакуумных процессов, а также методов измерения параметров прозрачных пленок широкозонных полупроводниковых материалов с применением существующего оборудования вакуумного напыления и диагностики поверхности, а также спектрофотометрическое и эллипсометрическое оборудование. Выделены три возможных направления: нанесение алмазоподобных покрытий на кремниевые структуры в вакууме с использованием источника ионов с холодным катодом и рабочих веществ типа органических растворителей; подбор режимов осаждения алмазоподобных покрытий; исследование свойств просветляющих покрытий в зависимости от режимов осаждения, предварительной и последующей обработки поверхности кремния.

Нанесение покрытий типа оксидов и оксинитридов титана, циркония, тантала и их сочетания по составу и толщинам в пределах 0.05-1 мкм с металлическими нанокластерами. Разработка эффективных устройств магнетронного распыления в сочетании с источниками ионов для обработки поверхности и реактивного осаждения просветляющих покрытий. Исследование свойств просветляющих покрытий в зависимости от ре-

жимов осаждения (состава рабочих газов и других факторов), предварительной и последующей ионной обработки поверхности кремния и покрытий.

Нанесение просветляющих покрытий на основе кремния и его оксидов на основе процессов термоионного осаждения (конденсации с ионной обработкой поверхности). Разработка устройств термоионного осаждения многослойных покрытий, исследование параметров покрытий от режимов осаждения (состав, структура, оптические и физико-химические свойства).

Электроразрядное устройство ионного осаждения включает в себя следующие основные элементы: полый катод, тигель-анод, накальный катод, заслонку и изолированную подложкодержатель, вводы, блоки управления и питания. Конструкция электроразрядного устройства с полым катодом и горячим тиглем-анодом приведена на рис.1.

Устройство обеспечивает следующие основные характеристики:

- потребляемая мощность в режиме осаждения покрытий, кВт: до 2.5;
- степень вакуума в «стартовом» режиме устройства, Па: 10^{-3} ;
- температура тигля-анода с рабочим материалом, °С: до 2000;
- масса испаряемого в одном цикле рабочего материала, г: до 20;
- скорость осаждения металлических покрытий, нм/с: до 50;
- обрабатываемая площадь (без вращения подложек), дм^2 : 3-10;
- плотность ионного тока на подложкодержателе, мА/см^2 : 0.1-0.5;
- степень ионизации потока паров металлов, %: 1-5.

В связи с тем, что последний вариант позволяет создать хорошо контролируемые условия испарения материала, и его дальнейшей ионной обработки нами было разработано электроразрядное устройство простой конструкции с цилиндрическим тигельным испарителем [1].

Для проведения исследований имеется экспериментальная база, особенно в области устройств вакуумного напыления и ионной модификации поверхности. Так, например, для осаждения покрытий Al, сплава Al-Si, Cu, Ag, Au, Ni, Ti,

SiO и покрытий из других материалов с максимальной температурой испарения до 2000°C и большой (более 0.1 м²) площадью обработки было разработано электроразрядное устройство простой конструкции с цилиндрическим тигель-

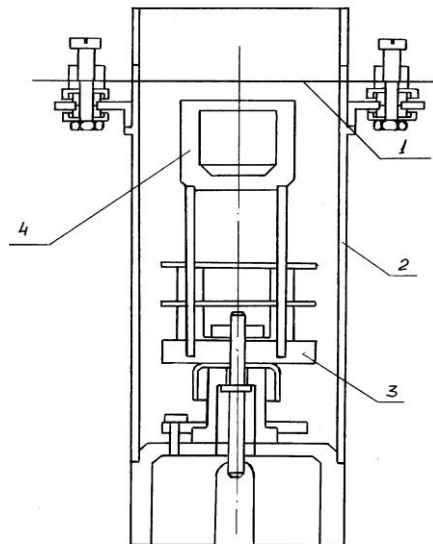


Рис. 1. Устройство ионного осаждения с полым катодом и тиглем-анодом: 1-прямонакальный W катод, 2-полый катод, 3-изолированная платформа с тепловыми экранами, 4-тигель-анод под высоким потенциалом.

ным испарителем. В устройстве использован эффект зажигания разряда в полем катодом с горячим испаряющимся анодным электродом.

Заклучение

Разработанное устройство использовалось для нанесения равномерных по толщине покрытий из Al, Cu, Ag, Ni и других материалов толщиной до 1 мкм на группы изделий типа кремниевых шайб, дисков диаметром до 400мм и металлических образцов. Для расширения возможностей устройства при формировании функциональных покрытий опробованы варианты устройства с продольным магнитным полем и узлом загрузки калиброванных навесок рабочих материалов непосредственно в горячий тигель.

В зависимости от режима напыления и обработки состав пленок колебался от чисто металлической до оксида. Методом эллипсометрии были измерены показатели преломления и толщина пленок на кремнии. Получены пленки с эффективным показателем преломления более 2.4.

Список литературы

1. Radjabov T.D., Kamardin A.I., Nazarov A.M., Sharudo A.V. Production of metal coatings by a method ion assisted deposition // 16-th International Conference on Ion Implantation Technology, Marseille, France, June 11-16, 2006.

GETTING ANTI-REFLECTIVE COATINGS FOR SOLAR CELLS

T.D. Radzhabov, A.M. Nazarov, M.P. Parpiev, Yu.V. Pisetskiy, D.E. Kurbanov, T.A. Urazov
Tashkent State Technical University, University st. 2, Tashkent, Uzbekistan, nazarov_58@rambler.ru

To create a technology of antireflection coatings solar cells with an adjustable refractive index, considered the possibilities experimental methods of investigation discharge and other vacuum processes using vacuum deposition equipment and diagnostic surface. Been considered methods of measurement parameters of transparencies membrane wideband semiconductor materials spectrophotometric and ellipsometric equipment.

Developed the vacuum deposition device and ion surface modification. For coating deposition Al, alloy Al-Si, Cu, Ag, Au, Ni, Ti, SiO, and coatings of other materials with a maximum temperature of 2000°C for evaporation in a large processing area, is provided a device of simple construction with a cylindrical evaporator crucible. In this device using the effect of discharge ignition in the hollow cathode with hot vaporizing the anode electrode.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО СКАНИРУЮЩЕГО МИКРОЗОНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ МИГРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

А.В. Романенко, А.Г. Пономарев
Институт прикладной физики Национальной академии наук Украины,
ул. Петропавловская 58, Сумы, 40000, Украина,
romanenko@ipflab.sumy.ua, roman@ipflab.sumy.ua

Рассмотрено применение ядерного сканирующего микронзонда в исследованиях радиационно-стимулированной миграции примесей на границах зерен в конструкционных материалах. Работа посвящена подготовке образцов для проведения облучения микроскопических областей включающих несколько зерен. Образец представляют собой медь с нанесенной пленкой серы. Определение химического состава образцов, а также построение карт распределения элементов проводилось на основе анализа выхода характеристического рентгеновского излучения являющегося продуктом взаимодействия облучаемых частиц с атомами мишени. С помощью метода микро-PIXE получены двумерные карты распределения элементов, которые выявили наличие хаотично расположенных включений кремния возникших в результате механической обработки. Показано различие в качестве пленок серы нанесенных с помощью термоиспарения и капельным методом.

Введение

При создании новых конструкционных материалов для существующих типов ядерных реакторов и реакторов нового поколения приходится сталкиваться с множеством технологических вызовов. Эти вызовы связаны с сильными радиационными повреждениями материалов. В связи с этим возникает необходимость в изучении поведения материалов под действием тепло- и радиационных нагрузок. Зернистая структура является характерной структурой массивных образцов. Вследствие этого, сегрегация примеси на границах зерен представляет собою одну из главных причин, приводящих к разрушению материала [1-3]. Для исследования влияния облучения на процесс сегрегации необходимо выполнение следующих условий: 1) требуются пучки с высокой плотностью тока для набора необходимой дозы за короткое время; 2) должна быть обеспечена возможность использования ионов разных сортов для изучения влияния различных типов создаваемых дефектов на процесс сегрегации; 3) требуется метод, позволяющий строить карты распределения элементов, поскольку сегрегация происходит по границам зерен; 4) этот метод должен иметь низкий предел обнаружения примесных атомов с целью выявления сегрегации на ранних этапах. Ядерный сканирующий микронзонд (ЯСМЗ) удовлетворяет всем перечисленным требованиям. Благодаря фокусирующей системе он позволяет получать пучки с высокой плотностью тока. При этом есть возможность получать пучки с равномерным распределением тока в плоскости мишени, а также сохранять размер сфокусированного пучка с изменением энергии без смещения образца [4]. Тандемные ускорители, на базе которых часто создаются установки ЯСМЗ, позволяют получать пучки ионов в широком диапазоне (от водорода до висмута). С помощью ЯСМЗ можно получать двумерные карты распределения элементов, используя метод микро-PIXE, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) в каждой позиции сфокусированного пучка в растре

сканирования. При этом чувствительность данного метода на два порядка выше, чем у РЭМ с ЭДС.

Исследование диффузии примеси к границам зерен под действием облучения планируется осуществлять в четыре этапа. На первом этапе требуется подготовить образцы конструкционного материала с размерами зерен, которые позволяют исследовать сегрегацию примеси на их границах выбранными ядерно-физическими методами. На следующем этапе на поверхность образца необходимо равномерно нанести пленку из элемента, являющегося характерной примесью для выбранного материала. На третьем этапе осуществляется облучение образца в области нанесенной пленки. Финальный этап заключается в изучении миграции примеси на границах зерен в зависимости от дозы облучения за счет построения карт распределения элементов.

В данной работе показано применение ЯСМЗ в получении качественных образцов для рассматриваемой задачи. В роли конструкционного материала была выбрана медь, а в качестве примеси – сера. Данный выбор связан с широким применением меди в ускорительной, ядерной технике, создании сверхпроводников. Сера же является одной из главных неметаллических примесей способствующая ухудшению свойств выбранного материала и приводящая к его разрушению.

Подготовка образцов

Тестовые образцы изготавливались из чистой меди. Для шлифовки и полировки использовали наждачные бумаги и полировочные пасты. В процессе механической обработки контроль качества поверхности образцов осуществлялся с помощью микроскопа МБС-10. Для выявления микроструктуры использовался реактив на основе хлорной меди (4 г) и 25% раствора аммиака (50 мл). Нанесение пленок серы проводилось двумя методами: термоиспарением в ВУПе и капельным методом с использованием раствора серы в этиловом спирте. При нанесении серы в ВУПе образец закры-

вался алюминиевой фольгой, в которой было проделано отверстие размерами $\sim 300 \times 400$ мкм. Из-за малой плотности и формы серы в виде порошка нанесение пленки осуществлялось в три этапа. В случае капельного метода толщина нанесенной пленки задавалась количеством капель осажденных друг на друга. Каждая новая капля наносилась после полного высыхания предыдущей.

Исследование образцов

Исследование образцов проводилось на канале ЯСМЗ [5] аналитического ускорительного комплекса ИПФ НАН Украины. Для построения карт распределения химических элементов применялся метод микро-PIXE. При сканировании момент перехода от точки к точке определялся величиной накопленного заряда заданной экспериментатором. В экспериментах использовались протоны с энергией 1,2; 1,5; 1,6 МэВ. Размер пучка на мишени находился в пределах 4-5 мкм.

Перед нанесением пленки серы, подготовленные медные образцы были исследованы на предмет посторонних примесей, которые могли появиться в процессе обработки. Фотография микроструктуры одного из образцов, позволяющая оценить размер зерен поликристалла меди, представлена на рис. 1. Белым квадратом выделена область, выбранная для детального изучения.

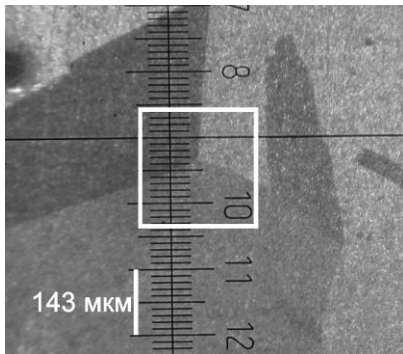


Рис. 1. Микроструктура подготовленного медного образца.

Исследуемые образцы помещались в камеру взаимодействия и облучались пучком протонов, ориентированном по нормали к поверхности при давлении 10^{-4} Па. ХРИ регистрировалось Si-PIN-детектором XR-100CR фирмы Amptek. Набранный интегральный спектр показал наличие кремния в образце (рис. 2а). На построенных картах распределения элементов (рис. 2б) можно увидеть, что кремний расположен в образце не равномерно, и представляет собой хаотично расположенные включения. Наиболее крупные из них достигают размеров до 30 мкм в длину (рис. 2в). Появление таких включений связано с обработкой образца, поскольку шлифовальные шкурки, которые использовали при шлифовке, изготовлены из карбида кремния. Этому нежелательному результату способствует и сам образец, поскольку медь довольно мягкий металл, и поэтому разломленные кристаллы наждачной бумаги легко

врезаются в образец. В дальнейшем качество обработки было улучшено и следов кремния в новых подготовленных образцах не осталось.

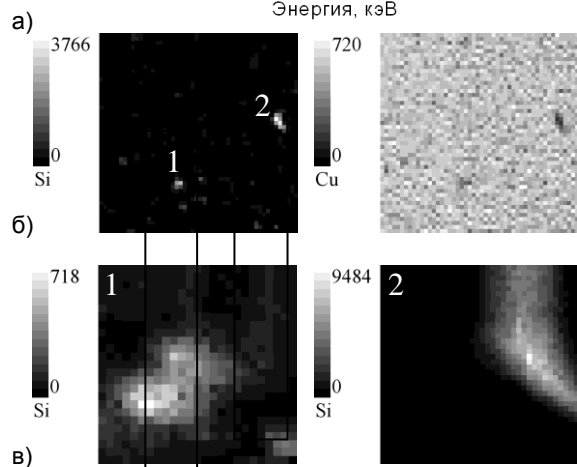
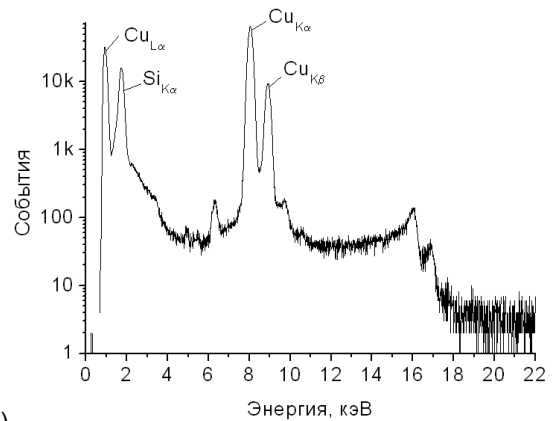


Рис. 2. Анализ области образца выделенной на рис. 1: а) интегральный спектр, б) карты распределения элементов (размер растров – 250×250 мкм), в) увеличенные фрагменты включений (размер раstra 1 – 25×25 мкм, размер раstra 2 – 38×38 мкм).

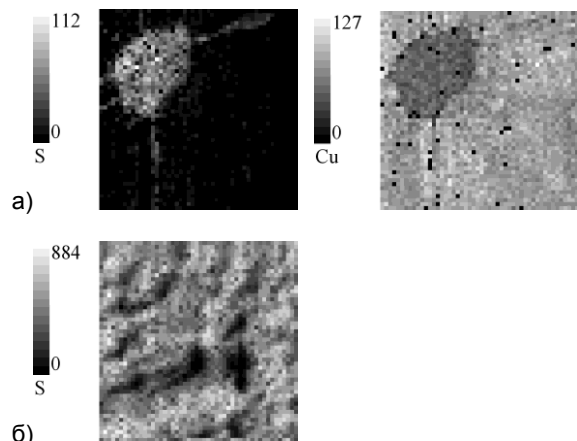


Рис. 3. Распределение элементов в образце с нанесенной пленкой серы с применением ВУПа. а) общий вид (размер раstra – 1×1 мм), б) увеличенный фрагмент центральной части пленки (размер раstra – 100×100 мкм).

На рис. 3а приведены карты распределения, на которых показаны размеры осажденной пленки серы полученной с помощью ВУПа. Отдельные

черные точки на картах вызваны кратковременным отсутствием облучающего пучка и как результат отсутствием генерируемых рентгеновых квантов. В этом случае заряд необходимый для перехода на следующую точку набирался за счет фонового тока. При детальном исследовании нанесенной пленки было обнаружено неравномерное распределение серы (рис. 3б).

Размеры пленки серы полученной капельным методом составляют 5 мм в диаметре. Их анализ показал хорошую равномерность распределения серы (рис. 4).

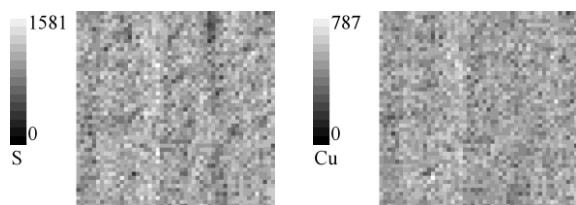


Рис. 4. Распределение элементов в образце с нанесенной пленкой серы полученной капельным методом (размер растров – 200×200 мкм).

Заключение

Результаты проведенных исследований показали эффективность применения ЯСМЗ использующего ядерно-физический метод анализа для контроля пробоподготовки в задачах радиационно-стимулированной миграции примеси. Проведенное измерение распределения элементов

после механической и химической обработки меди обнаружило, что в образце могут остаться кристаллы абразива в виде отдельных включений. Было установлено, что пленка серы, осажденная методом термоиспарения, имеет неравномерное распределение, связанное с особенностями напыления, вызванными физическими свойствами самого материала. Покрытие, полученное капельным методом, напротив, характеризуется хорошей равномерностью.

Работа выполнена в рамках целевой программы научных исследований Отделения ядерной физики и энергетики НАН Украины “Развитие перспективных направлений фундаментальных исследований в ядерной, радиационной физике и ядерной энергетике” (Государственный регистрационный номер № 0111U10610).

Список литературы

1. *García-Mazarío M., Lancha A.M., Hernández-Mayoral M.* // J. Nucl. Materials. 2007. V. 360. P. 293-303.
2. *Ilyin A.M., Shestakov V.P., Tazhibaeva I.L.* // J. Nucl. Materials. 2000. V. 283-287. P. 161-163.
3. *Vökl R., Behrends A., Merker J. et al.* // Materials Science and Engineering: A. 2004. V. 368. P. 109-116.
4. *Romanenko A.V., Ponomarev A.G.* // J. Nucl. Instr. and Meth. B. 2015. V. 348. P. 115-118.
5. *Storizhko V.E., Ponomarev A.G., Rebrov V.A. et al.* // J. Nucl. Instr. and Meth. B. 2007. V. 260. P. 49-54.

THE USE OF NUCLEAR SCANNING MICROPROBE TO STUDY RADIATION-INDUCED MIGRATION OF IMPURITIES ALONG THE GRAIN BOUNDARIES IN CONSTRUCTION MATERIALS

A.V. Romanenko, A.G. Ponomarev
*Institute of applied physics National academy of sciences of Ukraine,
 Petropavlovskaja Str., 58, Sumy, 40000, Ukraine,
 romanenko@ipflab.sumy.ua, ponom@ipflab.sumy.ua*

The application of scanning nuclear microprobe for study a radiation-induced migration of impurities at the grain boundaries in structural materials was considered. The work describes the sample preparation for a further irradiation of microscopic areas which include a few grains. Copper samples with deposited sulfur film were used in the present work. Determinations of a chemical composition of the samples, as well as a mapping of the element distribution, were based on the analysis of characteristic X-ray emission, which is a product of the particle and target atoms interaction. Two-dimensional distribution maps of elements, that revealed a presence of randomly distributed inclusions of silicon as a result of machining, were obtained using the method of micro-PIXE. The quality difference of sulfur films deposited by thermal evaporation and drop method was shown.

МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ДЕФЕКТОВ НЕПРОЗРАЧНЫХ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич, А.Г. Смирнов, В.Е. Лепарский
 Институт физики НАН Беларуси,
 пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь, tol@dragon.bas-net.by

Предложен и экспериментально реализован метод обнаружения и регистрации дефектов покрытий, непрозрачных для лазерного излучения, на плоских и цилиндрических металлических поверхностях. В некоторых случаях этот метод также может использоваться для измерения толщины таких покрытий.

Введение

В настоящее время проблема автоматизированного определения качества защитного покрытия на плоских, внешних и внутренних цилиндрических металлических поверхностях является весьма актуальной, т.к. в подавляющем большинстве случаев имеющиеся детекторы позволяют производить только локальную проверку толщины, причем на каждое измерение требуется значительное время. Особый интерес вызывает проверка качества внутренних цилиндрических поверхностей большого диаметра, поскольку заблаговременное обнаружение дефектов покрытия позволяет избежать в будущем непредвиденных затрат на проведение ремонта создаваемых трубопроводов различного назначения и на реабилитационные мероприятия в отношении окружающей среды, необходимость которых вполне вероятна в случае аварии трубопровода. В подавляющем большинстве случаев как поверхность покрытий, так и поверхность металлических основ не обладают оптической чистотой, поэтому для них известные методы интерферометрической профилометрии [1-3] оказываются непригодными. Дополнительно ситуация осложняется тем, что материал покрытия чаще всего непрозрачен в оптическом диапазоне. Проведенные предварительно исследования показали в данном случае возможность обнаружения критических дефектов покрытия посредством измерения мощности лазерного излучения, диффузно отраженного поверхностью контролируемого объекта в определенный телесный угол после падения на нее под определенным углом. Для работоспособности данного метода необходимо, чтобы коэффициенты отражения полимерного покрытия и основного материала трубы имели существенные отличия при конкретной длине волны используемого лазерного излучения.

Проверка качества непрозрачного для излучения покрытия на плоских и внешних цилиндрических поверхностях

Для случаев, когда поверхность металла отражает настолько рассеянное излучение, что изображение отраженного пучка превышает по размерам чувствительный элемент CCD-камеры, максимально приближенной к исследуемой поверхности, нами было разработано устройство [4], схема которого показана на рисунке 1.

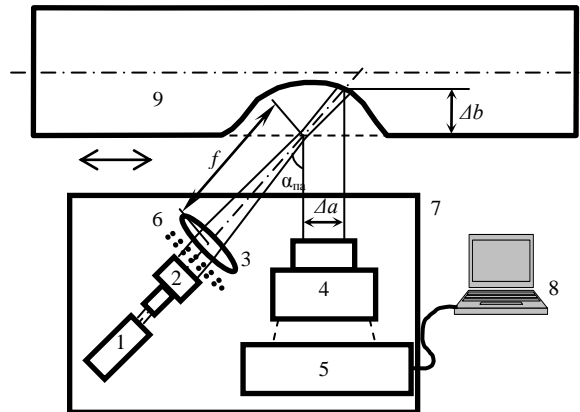


Рис. 1. Оптическая схема устройства для измерения отклонения поверхности от образующей и определения качества поверхности (пронумерованные позиции описаны в тексте).

Исследуемый объект 9 и платформа 7 устанавливаются с помощью юстировочной системы таким образом, чтобы обеспечить возможность контролируемого поступательного смещения относительно друг друга в направлении, параллельном направляющей объекта, объекта и платформы 7 с установленными на нее источником лазерного излучения 1, коллиматором 2, положительной цилиндрической линзой 3, микроскопом 4, CCD-камерой 5 и, опционально, аттенуатором 6. Световой пучок источника лазерного излучения 1 после уменьшения расходимости коллиматором 2 фокусируется линзой 3 в сильно вытянутое пятно (линию) в фокусной плоскости линзы, содержащую образующую исследуемого объекта 9. Фокусное пятно вытянуто в направлении, перпендикулярном образующей объекта. Аттенуатор 6 опционально, т.е. при необходимости, выводит интенсивность лазерного излучения, попадающего на приемник CCD-камеры 5, в диапазон ее линейного восприятия. Световое пятно на поверхности объекта увеличивается с помощью микроскопа 4 и регистрируется CCD-камерой 5, сопряженной с компьютером 8. С помощью соответствующей программы на компьютере определяется начальное положение фокусного светового пятна на участке поверхности объекта, совпадающем с заданной образующей. Положение фокусного пятна определяется координатами центра гауссовой функции, построенной в качестве аппроксимирующей к зарегистрированному распределению интенсивности. После

этого юстировочной системой производится смещение объекта и платформы 7 относительно друг друга вдоль образующей объекта на определенное заданное расстояние Δl и вновь определяется положение светового пятна. При наличии неровности на поверхности покрытия фокусное пятно смещается относительно оси микроскопа 4.

При отклонении поверхности объекта 9 от заданной образующей в сторону от линзы 3 на расстояние Δb , световое пятно на поверхности смещается вправо на расстояние Δa . И, наоборот, при отклонении поверхности объекта 9 от заданной образующей в сторону к линзе 3 на расстояние Δb , световое пятно на поверхности смещается влево на расстояние Δa . При постоянном угле падения α_n величина отклонения поверхности от образующей Δb и величина смещения светового пятна Δa связаны соотношением $\Delta a = \Delta b \operatorname{tg} \alpha_n$. Для удобства измерения величины отклонения строится калибровочный график, показывающий зависимость смещения Δa от отклонения поверхности Δb . Для измерений удобно использовать угол падения 45° . В этом случае $\Delta a = \Delta b$. По смещению пятна определяется отклонение от образующей поверхности в месте падения светового пучка. Затем цикл смещение – регистрация – определение отклонения повторяется вдоль заданного участка объекта, благодаря чему определяется профиль исследуемого объекта вдоль линии, описанной световым пятном на поверхности объекта при поступательном смещении объекта 9 и платформы 7 относительно друг друга. Затем, если объект цилиндрический или конический, он проворачивается на малый угол таким образом, чтобы обеспечить необходимое разрешение, и серия измерений вдоль заданной образующей объекта повторяется. Если объект имеет плоскую поверхность, после проведения измерений вдоль одной линии, объект перемещается поступательно в направлении, перпендикулярном образующей, на величину, обеспечивающую необходимое разрешение, после чего происходит очередная серия измерений. Посредством расчета профиля объекта по линии вдоль образующей определяются отклонения поверхности нанесенного на образец покрытия от прямолинейной образующей.

Изменяя увеличение регистрирующей системы микроскоп - CCD-камера, с помощью изготовленного нами образца устройства можно измерять отклонения поверхности от образующей не менее, чем на 5 мм в обе стороны с абсолютной погрешностью, не превышающей 1% от заданного диапазона измерений. Предельное разрешение устройства как вдоль образующей, так и в перпендикулярном ей направлении определяется техническими характеристиками используемой системы позиционирования. В изготовленном нами образце устройства предельное разрешение в обоих направлениях составляет 10 мкм. Данное устройство без внесения каких-либо конструктивных изменений может применяться для дефектоскопии непрозрачных защитных покрытий на плоских и цилиндрических изделиях толщиной 100-5000 мкм. Само по себе изменение профиля поверхности покрытия еще не означает, что по-

крытие отсутствует или повреждено в данном месте изделия. На рис. 2 приведены результаты измерений профиля поверхности и интенсивности отраженного света для дефекта в виде отсутствия покрытия. Достаточным признаком дефекта является одновременное отличие профиля поверхности покрытия в виде углубления в сочетании с изменением на этом же участке поверхности интенсивности отраженного света, как на рисунке 2 (а, б). В случаях царапины или углубления изменение рельефа поверхности не сопровождается изменением отражения, благодаря чему можно исключить некритические отклонения из последующего рассмотрения на предмет исправления или отбраковки.

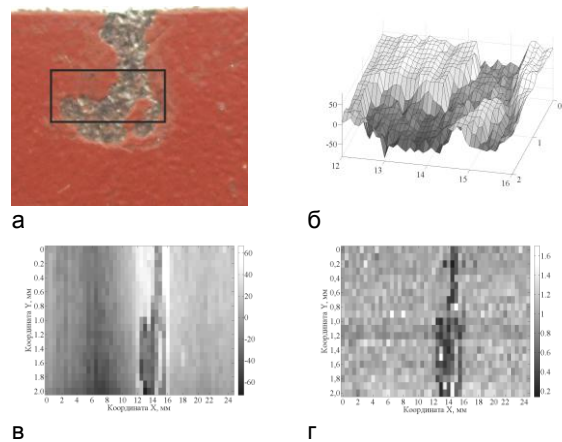


Рис. 2. Результаты измерений профиля поверхности образца и интенсивности отраженного света для дефекта в виде отсутствия покрытия: а – фотография участка образца; б – профилограмма участка поверхности образца, ограниченного рамкой на рисунке а; в – измеренное отклонение поверхности от плоскости; г – интенсивность рассеянного поверхностью излучения.

Дефектоскопия покрытия на внутренних цилиндрических поверхностях

Для проверки состояния покрытия на внутренней цилиндрической поверхности (например, внутри трубы большого диаметра) нами разработано устройство, схема которого показана на рис. 3. Коллимированный световой пучок от полупроводникового лазерного модуля 1, закрепленного в юстировочном приспособлении 2, фокусируется в виде тонкого светового кольца на внутреннюю цилиндрическую поверхность покрытия тестируемого объекта 6 с помощью положительной сферической линзы 3 и конического зеркала 5. Зеркало 5 крепится основанием на прозрачном для используемого излучения стакане 4 сложной формы. Рассеянный поверхностью по направлению к оси цилиндра свет отражается коническим зеркалом 7 на объектив 8, который в свою очередь проецирует его на чувствительный элемент CCD-камеры 9. CCD-камера регистрирует распределение интенсивности рассеянного света в виде кольца, после чего производится смещение всего устройства, закрепленного в подвижном модуле 10, на определенное расстояние вдоль оси цилиндра и начинается следующий цикл, состоящий из регистрации распределения интенсивности и последующего смещения модуля 10.

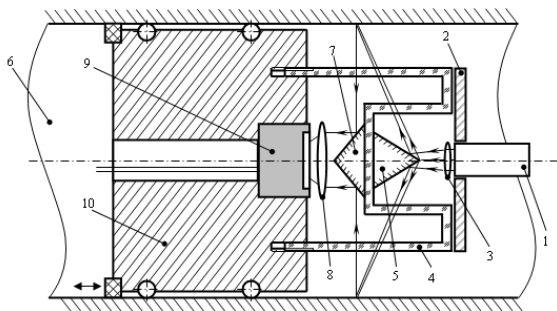


Рис. 3. Схема устройства для дефектоскопии покрытий на внутренних цилиндрических поверхностях (пронумерованные позиции описаны в тексте).

При наличии дефектов в виде сколов или царапин на поверхности покрытия происходит изменение интенсивности диффузно рассеянного света по сравнению с диффузно рассеянным пучком от покрытия без дефектов. В зависимости от коэффициентов поглощения материалов покрытия и основы контролируемого объекта интенсивность рассеянного света может падать либо возрастать.

Заключение

Предложен и опробован экспериментально метод обнаружения дефектов покрытия на плоских и цилиндрических поверхностях. Метод реализуется посредством сканирования контролируемой поверхности лазерным пучком в виде тонкой полосы и позволяет использовать возможности производственного оборудования, в котором вращаются или поступательно перемещаются исследуемые узлы оборудования либо изготавливаемые изделия.

Предложенные в данной работе устройства могут быть сконструированы таким образом, что им не будет требоваться непосредственный контакт с исследуемой поверхностью, однако место

дефекта будет определяться и регистрироваться с большой точностью, благодаря чему в ряде случаев дефекты покрытия могут быть исправлены сразу после проверки качества. В процессе измерений можно использовать лазерное излучение сравнительно малой мощности, безопасное для органов зрения и не оказывающее разрушающего воздействия на поверхность объектов в подавляющем большинстве случаев (за исключением объектов, покрытых фоточувствительными материалами).

Список литературы

1. Солоневич С.В., Рыжевич А.А. Лазерный профилометр на основе конических световых пучков для определения качества цилиндрических поверхностей // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2006. № 5. С. 112–114.
2. Устройство измерения профиля цилиндрических и конических поверхностей: пат. 9654 Респ. Беларусь, МПК8 G 01B 9/12 / В.Н. Белый, Н.С. Казак, М. Кренинг, А.Г. Машенко, П.И. Ропот, Н.А. Хило; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларуси» – № а 20050262; заявл. 21.03.05; опубл. 30.08.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. № 4. С. 148-149.
3. Устройство для измерения профиля цилиндрических поверхностей: пат. 9881 Респ. Беларусь, МПК8 G 01B 9/02 / В.Н. Белый, Н.С. Казак, М. Кренинг, П.И. Ропот, Н.А. Хило; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларуси» – № а 20050761; заявл. 25.07.05; опубл. 30.10.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2007. № 5. С. 124-125.
4. Устройство для определения отклонения поверхности объекта от образующей: пат. на пол. модель 9915 Респ. Беларусь, МПК G 01B 9/02 / А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич, В.Е. Лепарский, А.Г. Смирнов; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларуси» – № у 20130565; заявл. 04.07.13; опубл. 28.02.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2014. № 1(96). С. 199-200.

METHOD FOR DETECTION OF DEFECTS OF OPAQUE FOR THE LASER RADIATION COATINGS ON METAL SURFACES

A.A. Ryzhevich, S.V. Solonevich, A.G. Smirnov, V.E. Leparskii
Institute of Physics of NAS of Belarus,
 68 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus, tol@dragon.bas-net.by

We proposed and realized experimentally the optical method for detection of defects of coating on plane or cylindrical metal surfaces. The method is suitable for coatings which is opaque for the laser radiation. Sometimes the considered method can be used for measuring the thickness of the coating.

МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИИ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ SiGe

О.Ю. Смирнова, В.Ф. Стельмах, Ю.М. Покотило, А.В. Мазаник, О.В. Королик, Д.И. Бринкевич
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220050, Беларусь, pokotilo@bsu.by

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовалась зависимость параметра решетки твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0 - 0.123$) от их состава. Показано, что релаксация упругих напряжений в растворе, обусловленная заменой атомов кремния атомами германия, происходит путем изменения длин связей и угла между ними.

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является экспрессной, информативной и неразрушающей методикой для определения оптических свойств и анализа состава твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [1]. Однако на положение пиков КРС существенное влияние оказывают механические напряжения, связанные с несоответствием ковалентных радиусов атомов германия и кремния [2, 3]. В настоящей работе исследуется механизм релаксации напряжений.

Методика эксперимента

Исследования проводились на объемных монокристаллических образцах твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0 - 0.123$), выращенных методом электронно-лучевой плавки. Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью Nanofinder High End (Lotis TII) – микрорамановского спектрометра, совмещенного с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло 0.3 см^{-1} . Подводимая к образцу мощность составляла 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1а представлен спектр комбинационного рассеяния света практически в чистом кремнии с небольшой долей ($x = 0.012$) примеси германия. Видно, что в этом случае доминирует однофононный пик, обусловленный колебаниями связи Si=Si вблизи 520 см^{-1} .

С другой стороны при увеличении содержания германия спектр КРС трансформируется (рис. 1б) начинает доминировать пик вблизи 300 см^{-1} , обусловленный колебаниями на связи Ge=Ge, резко уменьшается амплитуда пика Si=Si и появляется новый пик вблизи 400 см^{-1} , связанный с колебаниями на связи Ge=Si. Однако следует отметить, что по мере увеличения доли X однофононные пики Si=Si и Ge=Ge плавно смещаются в область более низких частот, а пик Ge=Si в область более высоких частот. Действительно, на рис. 2 представлена эта зависимость для пика Si=Si, из которой видно, что частота пика уменьшается от 519.64 см^{-1} до

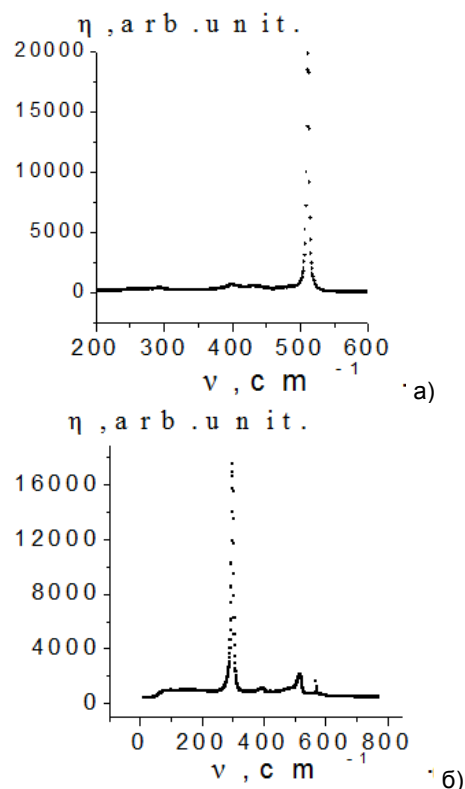


Рис. 1. Спектры КРС в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$: а - $x = 0.012$; б - $x = 0.94$.

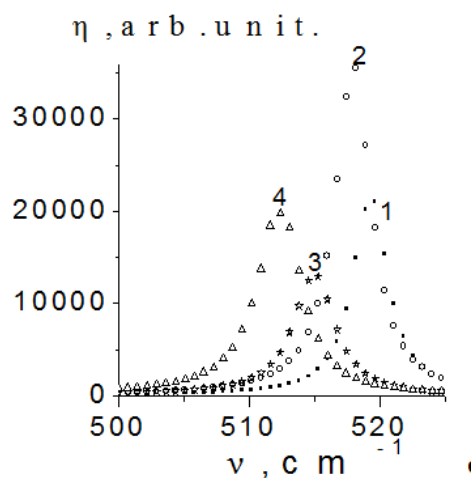


Рис. 2. Смещение пика Si=Si в зависимости от содержания германия X в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. X: 1 - 0.0058, 2 - 0.029, 3 - 0.076, 4 - 0.123.

512.36 см⁻¹ в диапазоне изменения $X = (0.0058-0.123)$. Зависимость частоты пика от X может быть объяснена в модели ангармонического кристалла за счет изменения длины связи между атомами при релаксации решетки в процессе образования твердого раствора. Действительно, в ангармоническом приближении следует учитывать, что возвращающая сила не подчиняется закону Гука, а нелинейно зависит от смещения в соответствии с выражением:

$$F = -\beta \cdot x + \gamma \cdot x^2.$$

Тогда для частоты максимума пика можно получить соотношение:

$$\Delta\omega/\omega = \gamma(x-x_0)/\beta,$$

из которого видно, что только в ангармоническом приближении, когда величина γ не равна нулю будет наблюдаться изменение частоты пика при изменении длины связи.

В рассмотренном приближении ангармонического кристалла может быть получено соотношение Грюнайзена:

$$(\omega_0 / \omega) = (V / V_0)^{\alpha},$$

где V_0 - объем недеформированной элементарной ячейки, V - объем элементарной ячейки в твердом растворе, ω_0 - частота оптического фонона в объемном недеформированном материале, ω - частота оптического фонона того же материала в твердом растворе, α - параметр Грюнайзена. Для германия эти параметры имеют следующие значения: α (постоянная решетки) = 0,56579 нм; $\alpha = 1.12$; $\omega_0 = 300$ см⁻¹; для кремния - $\alpha = 5.388$ ангстрем; $\alpha = 1,0$; $\omega_0 = 520$ см⁻¹. Из данных рис. 3 на основании соотношения Грюнайзена может быть найдена зависимость постоянной решетки в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от X , которая представлена на рис. 3. Сплошной линией на этом рисунке приведен линейный закон Вегарда:

$$a = a_{\text{Si}}(1-X) + a_{\text{Ge}} \cdot X.$$

Как известно [4, 5], кристаллический релаксированный раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при комнатной температуре является термодинамически стабильным случайным раствором. В связи с этим возникает вопрос о зависимости длин связей Si-Si, Si-Ge и Ge-Ge от состава.

В теории твердых растворов обычно рассматривают два предельных случая [5].

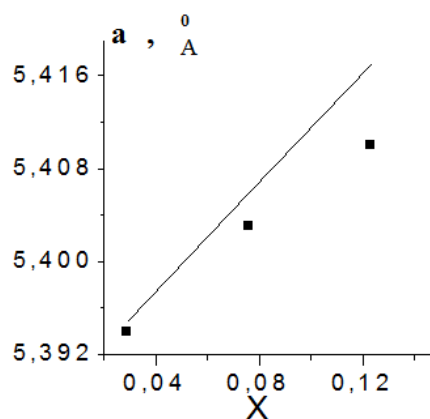


Рис. 3. Зависимость постоянной решетки твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от X .

1. Длина связи между атомами есть величина постоянная, равная сумме радиусов составных элементов, и не зависит от состава, т.е. релаксация упругих напряжений происходит за счет незначительного искажения углов между связями (предел Паулинга).

2. Если энергетически более выгодно, длины связей изменяются с составом линейно, без искажения углов между связями (предел Вегарда).

Для определения вклада указанных механизмов снятия упругих напряжений, связанных с различием в размерах атомов, анализируется степень отклонения зависимости $a = a(x)$ от линейной [5]. В нашем случае угол наклона экспериментальной зависимости можно оценить 0.65.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что релаксация упругих напряжений в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ происходит как за счет изменения длин связей, так и угла между ними.

Список литературы

1. Володин В.А., Ефремов М.Д., Дерябин А.С., Соколов Л.В. // ФТП. 2006. Т. 40. № 11. С. 1349.
2. Васин А.С., Вихров О.В., Василевский М.И. // Вестн. Нижегородского университета им Н.И.Лобачевского. 2011. № 5. С.62.
3. Wenli Z., Tinghui Li. // J. of Semiconductors. 2012. V. 33. № 11. P.112001.
4. Tzoumanekas C., Kelires P.C. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 193202.
5. Васин А.С. // Вестн. Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. 2010. № 5. С. 371.

MECHANISM OF RELAXATION OF ELASTIC STRESSES IN SiGe SOLID SOLUTIONS

O.Yu. Smirnova, G.F. Stelmakh, Yu.M. Pokotilo, A.V. Mazanik, O.V. Korolik, D.I. Brinkevich
Department of Physics, Belarusian State University
Nezavisimosti ave., 4, 220030 Minsk, Belarus, pokotilo@bsu.by

Dependence of the lattice parameter of solid solutions of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0 - 0.123$) on their composition has been investigated by Raman spectroscopy. It is shown that the relaxation of elastic stresses in the solution due to the replacement of silicon atoms of germanium atoms occurs by changing the bond lengths and angles between them.

ПОСТРАДАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ – МАТЕРИАЛОВ ЧЕХЛОВ ОТРАБОТАВШИХ ТВС РЕАКТОРА БН – 350

С.Б. Кислицин, А.С. Диков, Д.А. Сатпаев, А.С. Ларионов
Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,
ул. Ибрагимова 1, Алма-Ата, 050032, Казахстан, skislitsin@inp.kz

Приведены результаты испытаний на ползучесть и длительную прочность в температурно-силовом интервале, характерном для условий длительного хранения отработанного топлива, нержавеющей стали 12Х18Н10Т, 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР - материалов чехлов отработавших тепловыделяющих сборок первого, второго и третьего поколений реактора на быстрых нейтронах БН-350. Определены скорости пострадиационной ползучести и механизмы разрушения этих сталей.

Введение

Конструкционные нержавеющие стали аустенитного класса 12Х18Н10Т, 08Х16Н11М3 и феррито-мартенситного класса 1Х13М2БФР применялись в качестве материалов для изготовления чехлов (шестигранных труб) тепловыделяющих сборок (ТВС) 1-го, 2-го и 3-го поколений реактора на быстрых нейтронах БН-350 Мангышлакского атомного энергокомбината в г. Актау. В настоящее время реактор БН-350 выведен из эксплуатации, отработанное топливо (ОЯТ) упаковано в контейнеры и отправлено на долговременное «сухое» хранение. В рамках проектов по декомиссии реактора БН-350 проводились исследования конструкционных материалов чехлов ТВС, направленные на выявление состояния материала чехлов после длительного облучения и «мокрого» хранения [1-2]. Было показано, что микроструктура и физико-механические свойства этих сталей претерпели значительные изменения: наблюдаются упрочнение, охрупчивание, распухание, коррозионные повреждения, а для ряда исследованныхборок наблюдалось появление трещин и разрушение материала чехла [1]. Оболочки ядерного топлива должны обеспечивать работоспособность не только в период активной эксплуатации, но и служить барьерами для предотвращения рисков распространения радиоактивности при последующих манипуляциях с ОЯТ, т.е. перегрузке, транспортировке, длительном хранении. Для определения остаточного ресурса конструкционных сталей ТВС в период длительного хранения ОЯТ были предприняты испытания образцов сталей 12Х18Н10Т, 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР отработавших ТВС реактора БН-350 на пострадиационную ползучесть и, по возможности, длительную прочность в условиях, имитирующие длительное «сухое» хранение ОЯТ с последующим изучением изменений структуры для выявления причин деградации механических свойств.

Материалы, подготовка образцов и методика экспериментов

Для испытаний на ползучесть и длительную прочность изготавливались микрообразцы одного типоразмера в виде балочек толщиной (0,33-0,35) мм и размерами рабочей части (10×2) мм. Образцы приготовлены из пластин размерами 50 мм × 10 мм × 2 мм, которые, в свою очередь,

вырезались из верхних частей чехловых труб отработанных ТВС реактора БН-350 [3]. Образцы стали 12Х18Н10Т вырезаны с отметки «+500 мм» по отношению к центру активной зоны (ЦАЗ), образцы стали 08Х16Н11М3 – с отметки «+900 мм» по отношению к ЦАЗ и стали 1Х13М2БФР – с отметки «+500 мм» по отношению к ЦАЗ.

Характеристики облучения исследуемых образцов ТВС при эксплуатации сборки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия облучения исследуемых образцов.

| Сталь | T, °C | S, сна | Скорость набора дозы, сна/с |
|------------|-------|--------|-----------------------------|
| 12Х18Н10Т | 400 | ~ 2-3 | $0,5 \times 10^{-8}$ |
| 08Х16Н11М3 | 365 | ~ 6 | $1,8 \times 10^{-8}$ |
| 1Х13М2БФР | 350 | ~ 10 | $1,9 \times 10^{-8}$ |

Выбор образцов для исследований обусловлен тем, что структура и физико-механические свойства верхней части оболочек ТВС претерпели более значительные изменения по сравнению с нижней частью оболочек. При этом выбирались ТВС, не имеющие явных дефектов – трещин, сквозных коррозионных повреждений.

Испытания на ползучесть при одноосном растяжении проводили на универсальной двухколонной испытательной машине LR5KPlus при температурно-силовых условиях, соответствующих условиям длительного сухого хранения ОЯТ. Температура испытаний составляла 350 °C, нагрузка – 100 Н, скорость нагружения до заданной нагрузки – 0,5 мм/мин, время выхода на температуру испытаний – 1 час, полное время испытаний ~ 1500 час. Подробно методика испытаний на ползучесть описана в работе [3].

Предварительно, до испытаний на ползучесть, проводились кратковременные механические испытания на одноосное растяжение с постоянной скоростью деформации при комнатной температуре и при 350 °C для определения пластичности (δ) и прочностных характеристик сталей, т.е. $\sigma_{0,2}$ - напряжения на условном пределе текучести и σ_B – предела прочности.

Результаты испытаний и их обсуждение

Кратковременные механические испытания на одноосное растяжение проводились при комнатной температуре с целью характеристики со-

стояния материала чехлов и при температуре 350 °С, т.е. близкой к температуре облучения в период эксплуатации и температуре, при которой проводились испытания на ползучесть. Результаты испытаний, а именно, характеристики пластичности и прочности приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты испытаний на одноосное растяжение исследуемых образцов конструкционных сталей отработавших ТВС реактора БН-350.

| Сталь | $\sigma_{0.2}$, МПа | σ_B , МПа | δ , % | $\sigma_{0.2}$, МПа | σ_B , МПа | δ , % |
|------------|----------------------|------------------|--------------|----------------------|------------------|--------------|
| | Т = 20 °С | | | Т = 350 °С | | |
| 12Х18Н10Т | 674 | 733 | 15.5 | 578 | 620 | 14.6 |
| 08Х16Н11М3 | 857 | 906 | 14.9 | 721 | 744 | 5.5 |
| 1Х13М2БФР | 1095 | 1106 | 7.0 | 678 | 1005 | 4.7 |

Из таблицы 2 видно, что увеличение температуры испытаний приводит к снижению прочности материала. Это согласуется с общепринятыми представлениями о том, что характеристики прочности и пластичности материалов активной зоны после длительного облучения чувствительны не только по отношению к параметрам облучения (температура, повреждающая доза), но и к температуре испытаний. Из таблицы 2 также следует, что стали 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР обладают значительно более высокими прочностными характеристиками (σ_B и $\sigma_{0.2}$) по сравнению со сталью 12Х18Н10Т, как при комнатной температуре, так и при температуре 350 °С. В то же время пластичность стали 1Х13М2БФР наименьшая по сравнению с аустенитными сталями 12Х18Н10Т и 08Х16Н11М3. Несмотря на низкую пластичность стали 1Х13М2БФР, можно ожидать, что длительная прочность при испытаниях с постоянной нагрузкой в одинаковых условиях (нагрузка, температура) для этой стали будет выше по сравнению с аустенитными сталями 12Х18Н10Т и 08Х16Н11М3, так как сталь 1Х13М2БФР обладает наибольшим «запасом прочности», т.е. разницей между пределом прочности и пределом текучести ($\sigma_B - \sigma_{0.2}$). Соответственно, время до разрушения для стали 1Х13М2БФР будет большим.

Испытания на ползучесть показали, что на диаграмме зависимости деформации от времени наблюдаются три стадии [3]: начальная, переходная и стадия установившейся ползучести. Для начальной стадии характерна высокая скорость ползучести. Продолжительность этой стадии (~ 50 - 150 часов) при напряжениях, меньших $\sigma_{0.2}$, тем больше, чем значительней разница между напряжениями при которых проводятся испытания и $\sigma_{0.2}$. Вторая стадия – переходная, характеризуется уменьшением удлинения, и ее продолжительность составляет несколько часов. И, наконец, третья стадия – стадия установившейся ползучести, для которой характерна примерно постоянная скорость деформации, по крайней мере, во временном интервале испытаний, выполненных в данной работе. Отметим, что при повышении нагрузки при длительных испытаниях продолжительность стадий изменятся, а при на-

грузке, соответствующей $\sigma_{0.2}$, переходная стадия отсутствует.

Наибольший интерес представляет собой стадия установившейся ползучести, т.к. именно она определяет долговременную прочность материала. Значения максимальной достижимой деформации и скорости деформации позволят оценивать период времени до разрушения материала.

Результаты испытаний – зависимость деформации ползучести от времени испытаний при температуре 350 °С и нагрузке 100 Н показаны на рисунке 2.

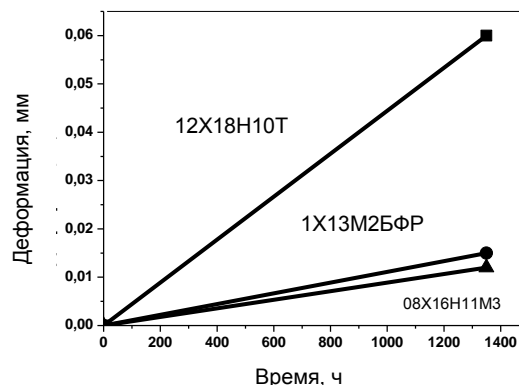


Рис. 1. Зависимость деформации от времени испытаний для облученных сталей 12Х18Н10Т, 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР. Параметры облучения даны в таблице 1.

Скорости пострадиационной ползучести, определенные по результатам из зависимости деформации от времени на рис. 1, следующие:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{12\text{X}18\text{H}10\text{T}} (100\text{H}, 350^\circ\text{C}) &= 4.60 \cdot 10^{-5} \text{ мм/ч}, \\ \dot{\epsilon}_{08\text{X}16\text{H}11\text{M}3} (100\text{H}, 350^\circ\text{C}) &= 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ мм/ч}, \\ \dot{\epsilon}_{1\text{X}13\text{M}2\text{B}\text{ФР}} (100\text{H}, 350^\circ\text{C}) &= 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ мм/ч}. \end{aligned}$$

Из полученных результатов по скорости ползучести видно, что при данных условиях длительных испытаний ($T_{\text{исп.}} = 350^\circ\text{C}$, нагрузка – 100 Н) наблюдается определенная корреляция между значениями скорости ползучести и $\sigma_{0.2}$ – чем больше $\sigma_{0.2}$, тем меньше скорость ползучести. Скорость ползучести стали 12Х18Н10Т значительно больше скорости ползучести сталей 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР, а $\sigma_{0.2}$ стали 12Х18Н10Т много меньше, чем сталей 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР. В то же время пределы текучести $\sigma_{0.2}$ сталей 08Х16Н11М3 и 1Х13М2БФР близки по величине, и скорости их ползучести также различаются незначительно. Основываясь на этом, можно предположить, что длительная прочность стали 1Х13М2БФР выше, т.к. «запас прочности» этой стали больше.

Изучение методом оптической микроскопии структуры сталей до и после испытаний на пострадиационную ползучесть показали, что в результате испытаний на ползучесть структура изменилась незначительно. Примеры структуры испытанной на ползучесть стали показаны на рис. 2.

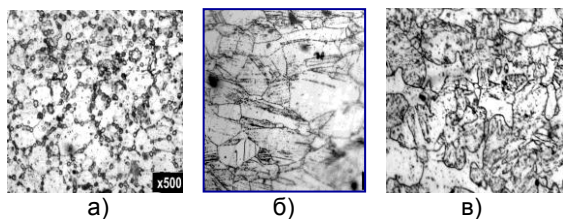


Рис. 2. Структура сталей 12X18H10T (а), 08X16H11M3 (б) и 1X13M2БФР (в) после испытаний на пострadiaционную ползучесть.

Для стали 12X18H10T характерной чертой структуры является большое число карбидов металлов (хрома), расположенных по границам зерен (рис. 2а), что ведет к образованию трансграничных трещин и разрушению стали [1].

В стали 08X16H11M3 карбиды металлов сосредоточены преимущественно в теле зерна. Но, как видно из рис. 2б, «слабыми» местами являются тройные стыки зерен. Зарождение трещин наблюдается именно в этих местах, и разрушение идет также по границам зерен [1].

В стали 1X13M2БФР карбиды металлов расположены преимущественно в ферритной фазе, характер разрушения хрупко-вязкий.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Для исследованных типов сталей при напряжениях, меньших предела текучести на диаграмме испытаний на ползучесть, наблюдается три стадии ползучести: начальная, характеризующаяся повышенной скоростью ползучести, переходная и установившаяся стадия, для которой характерна постоянная скорость ползучести. При напряжении, равном или выше предела, переходная стадия практически отсутствует.

- Скорость ползучести при напряжениях, меньших предела текучести, коррелирует с величиной $\sigma_{0.2}$ стали: чем выше предел текучести, тем меньше скорость ползучести на установившейся стадии.

- Структура сталей в процессе пострadiaционных испытаний на ползучесть изменяется незначительно, что объясняется тем, что температура испытаний на ползучесть (350 °С) меньше температуры облучения сталей в период эксплуатации в реакторе БН-350 ($T_{обл.} = 365 - 400$ °С) и контролируемые диффузией процессы шли в период эксплуатации в реакторе.

Работа выполнена в рамках Республиканской программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан».

Список литературы

1. Kadyrzhanov K.K., Kislitsin S.B., Maksimkin O.P., Romanenko O.G. and Turkebaev T.E. Degradation in Mechanical Properties of Stainless Steels C0.12Cr18Ni10Ti and C0.08Cr16Ni11Mo3 – Materials for Hexagonal Ducts of Spent Fuel Assemblies from the BN-350 Fast Neutron Reactor. // Material of "Safety Related Issues of Spent Nuclear Fuel Storage". NATO sciences Series. 2007. P. 329-349.
2. Максимкин О.П., Кадыржанов К.К., Романенко О.Г., Кислицин С.Б., Чумаков Е.В., Кенжин Е.А., Яковлев И.Л., Турбарова Л.Г., Гусев М.Н., Тиванова О.В. Результаты материаловедческих исследований чехла отработавшей ТВС реактора БН-350 // Материалы 7-й международной конференции по реакторному материаловедению, Димитровград, РФ, 8-12 сентября, 2003. Димитровград. Т. 3. Часть 1. С. 204 - 221.
3. Диков А.С., Киреев В.В., Горцев А.П., Кислицин С.Б., Нестерова А.Ю. Ползучесть стали 12X18H10T - материала чехлов отработанных тепловыделяющих сборок реактора БН-350 в условиях, моделирующих длительное хранение отработанного ядерного топлива // Вестник НЯЦ РК. 2011. Вып. 3. С. 77 - 82.

POST-RADIATION TESTS OF STAINLESS STEELS – THE STRUCTURAL MATERIALS OF SPENT FUEL ASSAMBLIES FAST NEUTRON NUCLEAR REACTOR BN-350

S.B. Kislitsin, A.S. Dikov, D.A. Satpaev, A.S. Lationov
*Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of Republic Kazakhstan,
 Ibragimov Str.1, Alma-Ata, 050032, Kazakhstan, skislitsin@inp.kz*

Creep tests results of irradiated stainless steels $C_{0.12}Cr_{18}Ni_{10}Ti$, $C_{0.08}Cr_{16}Ni_{11}Mo_3$ and $C_{0.1}Cr_{13}Mo_2BFR$ – structural materials of fast neutron nuclear reactor BN-350 spent fuel assemblies of the first, second and third generations are presented. Creep test were performed under the conditions (temperature, mechanical stress) typical for long-term storage of spent nuclear fuel. Post-irradiated creep rate and destruction mechanisms of these steels are identified.

Авторский указатель

| | | | | | |
|------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| Abadias G. | 379 | Ovchinnikov S.G. | 330 | Альжанова А. | 116 |
| Alekseev A.V. | 317 | Oyoshi K. | 264 | Амренова А.У. | 225 |
| Ali Amjad | 17 | Ozer S. Cagri | 85 | Анашкина Н.Е. | 190 |
| Amekura H. | 264 | Paluora Eleni | 289 | Анищик В.М. | 59 |
| Arno Janse | | Päuerle Peter | 166 | Антонов И.Н. | 119 |
| van Vuuren | 91 | Peaker A.R. | 139 | Ануфрик С.С. | 196 |
| Aseev Vladimir | 23 | Peckus Domantas | 175 | Артёмов В.В. | 311 |
| Augulis Ramūnas | 175 | Petrov P.V. | 13, 15, 382 | Асташинский В.В. | 28 |
| Bakirov M.M. | 317 | Petukhov V.Yu. | 317 | Асташинский В.М. | 31, 59, 280 |
| Baldauf Julia | 93 | Platunov M.S. | 330 | Атаубаева А.Б. | 184 |
| Balogh A.G. | 217 | Ronning Carsten | 93 | Ахмадеев Ю.Х. | 232 |
| Bertasius V. | 164 | Rymzhanov R.A. | 286 | Базаров В.В. | 98, 153 |
| Buyuk Bulent | 85 | Sahin Filiz C. | 85 | Базылевич В.А. | 82 |
| Bykova L.E. | 330 | Saito T. | 147 | Балушкина М.А. | 363 |
| Cengiz Meral | 85 | Salahuddin M. | 88 | Барабаш Т.К. | 36 |
| Chernyakova K. | 168 | Savransky D.S. | 330 | Барайшук С.М. | 248 |
| Demesh Maksim | 23 | Shafiq-ur-Rehman | 17, 88 | Баран Л.В. | 332 |
| Duffy R. | 25 | Shahzad M. | | Баранский П.И. | 210 |
| Filintoglue | | Saleem | 17 | Басалай А.В. | 280 |
| Kyriakos | 289 | Shayesteh M. | 25 | Баскаков С.А. | 198 |
| Franckevičius | | Shulga Y.M. | 172 | Баталов Р.И. | 181 |
| Marius | 166 | Sinitsyn George | 23 | Бащенко Л.П. | 222 |
| Gerlach Paul | 289 | Skuratov V.A. | 91, 95, 286 | Баязитов Р.М. | 181 |
| Giansante C. | 164 | Sohatsky A. | 91 | Бедин С.А. | 291, 311 |
| Glotov V.I. | 25 | Steck Christopher | 166 | Бейсембаев С. | 225 |
| Goller Gultekin | 85 | Streckaitė Simona | 175 | Белов А.И. | 119 |
| Grätzel Michael | 166 | Takeda Yu. | 264 | Белова Н.А. | 193 |
| Gulbinas | | Takemoto N. | 147 | Белько В.И. | 392 |
| Vidmantas | 164, 166, 175 | Tambasov I.A. | 330 | Беляев А.Е. | 184 |
| Gumarov G.G. | 317 | Tamulevičius | | Бенедиктович А.И. | 73, 101 |
| Ivanenko A.A. | 330 | Sigitas | 175 | Бобрович О.Г. | 248 |
| Jagminas A. | 168 | Tamulevičius | | Бобырь С.А. | 243 |
| Jehan N. | 88 | Tomas | 175 | Богатырев Ю.В. | 161 |
| Karpič R. | 168 | Tasneem G. | 17, 88 | Богач М.И. | 28 |
| Katsikini Maria | 289 | Treiber Enrico | 93 | Болтовец Н.С. | 184 |
| Khodasevich | | Tsuchiya K. | 147 | Бондаренко Г.Г. | 308 |
| Mikhail | 23 | Tugrul A. Beril | 85 | Борисов Д.П. | 384 |
| Kimura N. | 147 | Uglov Vladimir | 91 | Боровицкая И.В. | 308 |
| Kiryukhin D.P. | 172 | Varaksa Yury | 23 | Босак Н.А. | 376 |
| Kolchevsky N.N. | 13, 15, 382 | Vasilets V.N. | 172 | Бринкевич Д.И. | 144, 187, 431 |
| Komarov Fadei F. | 289 | Vengerek P. | 314 | Бритько П.С. | 136 |
| Korchovyj A.A. | 25 | Ves S. | 289 | Бунин И.Ж. | 190 |
| Kouser Rukhsana | 17, 88 | Vlasukova L. | 289 | Бурачевский А.В. | 28 |
| Kovger E. | 168 | Vrublesky I. | 168 | Буреев О.А. | 220 |
| Kuramata Akito | 93 | Wendler Elke | 93, 289, 314 | Бурмаков А.П. | 387 |
| Lastovski S.B. | 85 | Wesch W. | 314 | Быковский Н.Е. | 39 |
| Lysenko V.S. | 25 | Wieck A. | 136, 215 | Быценко О.А. | 193 |
| Lytvyn P.M. | 25 | Wolf Steffen | 93 | Валеев В.В. | 98, 153 |
| Markov A.B. | 170 | Yasukevich A. | 23 | Валеев В.Ф. | 187, 325, 335 |
| Maygkov V.G. | 330 | Yozhikova E.V. | 330 | Валько Н.Г. | 196, 338 |
| Manzoor Z. | 88 | Yucel Onuralp | 85 | Варнина В.И. | 42 |
| Michel A. | 379 | Yukhymchyk V.O. | 25 | Василенков Н.А. | 161 |
| Milchanin Oleg | 289 | Zakeeruddin | | Василец В.Н. | 45, 198 |
| Mishra Amaresh | 166 | S. Mohammed | 166 | Васильев В.В. | 340 |
| Nasim M.H. | 17, 88 | Zhigalov V.S. | 330 | Васильев В.К. | 119 |
| Nazarov A.N. | 25 | Zhukovski P. | 314 | Васильев С.В. | 48, 196 |
| Nazarova T.M. | 25 | Zlotski S.V. | 95 | Венгер Е.Ф. | 204 |
| Nazir R. Tariq | 88 | Абросимов Н.В. | 139 | Вершинина Т.Н. | 358 |
| Neethling J.H. | 95, 286 | Азарко И.И. | 272 | Виноградов А.О. | 184 |
| O'Connell J. | 95, 286 | Актаев Н.Е. | 20 | Власенко С.В. | 101 |
| Okholin P.N. | 25 | Алсараева К.В. | 178, 222, 227 | Власукова Л.А. | 314 |

| | | | | | |
|-------------------|---------------|-------------------|---------------|------------------|---------------|
| Война В.В. | 338 | Заяц Г.М. | 130 | Кудряшов С.И. | 358 |
| Войтович А.П. | 104 | Здоровец М.В. | 237, 327, 395 | Кузнецов В.М. | 384 |
| Володин В.Н. | 350, 401 | Зимич А.И. | 121 | Кузьмицкий А.М. | 31, 280 |
| Воробьев В.В. | 98, 153 | Злоцкий С.В. | 350, 401 | Кулешов А.К. | |
| Воробьев М.С. | 390 | Зунг Ван Лы | 67 | Кулешов А.К. | 59, 373 |
| Габдуллина А.Т. | 225 | Зырянов С.С. | 406 | Кулешов В.Н. | 387 |
| Гайдайчук А.В. | 352 | Иванов А.Ю. | 48, 196 | Куликаускас В.С. | 248 |
| Гайдар А.И. | 308 | Иванов И.А. | 355 | Купцов С.Г. | 406 |
| Гайдар Г.П. | 207, 210 | Иванов Ю.Ф. | 222, 227, 232 | Купчишин А.А. | 414 |
| Галяутдинов М.Ф. | 335 | Ивлев Г.Д. | 33, 54, 181 | Купчишин А.И. | 61, 414 |
| Гацкевич Е.И. | 54 | Иешкин А.Е. | 409 | Курбанов Д.Э. | 422 |
| Герцриген Д.С. | 240, 243 | Ильин О.И. | 296 | Кущев С.Б. | 230 |
| Гизатулин Ш.Х. | 147 | Ильющенко А.Ф. | 343 | Лавыш Д.В. | 338 |
| Гиро А.В. | 139 | Ионин А.А. | 358 | Ларионов А.С. | 355, 433 |
| Голосов Д.А. | 398 | Исаенкова М.Г. | 283 | Ласковнев А.П. | 280 |
| Голосов Е.В. | 358 | Кабышев А.В. | 217, 352 | Ластовский С.Б. | 136, 161 |
| Гончаров В.К. | 51, 294 | Кадыржанов К.К. | 237, 327, 395 | Латушко Я.И. | 411 |
| Горбачук Н.И. | 136 | Казючиц В.Н. | 411 | Левенец В.В. | 416 |
| Горлачев И.Д. | 355 | Казючиц Н.М. | 149, 411 | Левчук Е.А. | 124 |
| Горшков О.Н. | 119 | Кайгородова Л.И. | 256 | Лейви А.Я. | 65, 70 |
| Грабчиков С.С. | 161 | Калиниченко А.И. | 299 | Лепарский В.Е. | 428 |
| Гришкевич А.А. | 373 | Калинов В.С. | 104 | Лещик С.Д. | 322 |
| Громов А.Н. | 158, 213, 283 | Камышан А.С. | 133, 139 | Лигачев А.Е. | 220, 358, 419 |
| Громов В.Е. | 178, 222, 227 | Канныкин С.В. | 230 | Линник С.А. | 352 |
| Громов В.Е. | 368 | Канюков Е.Ю. | 237, 327, 395 | Лисицын С.А. | 296 |
| Громько Г.Ф. | 343 | Карват Ч. | 59 | Литвинов В.В. | 139 |
| Гудимова Е.Ю. | 245 | Каргин Ю.Ф. | 56 | Лобач И.Л. | 73 |
| Гумаров Г.Г. | 325 | Кароза А.Г. | 376 | Лопатин И.В. | 232 |
| Гурских А.В. | 340 | Касаткин А.П. | 119 | Лукашевич М.Г. | 187 |
| Гусаков В.Е. | 392 | Кирюхин Д.П. | 45 | Лунев С.В. | 121 |
| Гусаков Г.А. | 294 | Кислицин С.Б. | 355, 433 | Лучанинов А.А. | 340 |
| Гусейнов Д.В. | 119 | Кистенева М.Г. | 56 | Людчик О.Р. | 33 |
| Гущина Н.В. | 256 | Климович И.М. | 33 | Ляховицкий М.М. | 308 |
| Даулетбекова А.К. | 116 | Князева А.Г. | 267 | Мазаник А.В. | 431 |
| Девятков В.Н. | 390 | Коваль Н.Н. | 232, 390, 403 | Мазанко В.Ф. | 240, 243 |
| Демьяненко А.А. | 264 | Коваль Т.В. | 390 | Макаренко Л.Ф. | 124 |
| Демьянов С.Е. | 395 | Ковивчак В.С. | 235, 302, 305 | Макаров С.В. | 358 |
| Денисов А.Е. | 325 | Козадаев К.В. | 51 | Максимов А.Ю. | 161 |
| Дешковская А.А. | 200 | Козловский А.Л. | 237, 327, 395 | Малашенко В.В. | 127 |
| Диков А.С. | 433 | Колобнев Н.И. | 256 | Малашенко Т.И. | 127 |
| Долголенко А.П. | 107, 110 | Колобов Ю.Р. | 220, 358 | Малый Е.В. | 113 |
| Дорожкин Н.Н. | 392 | Колокольцев В.Н. | 308 | Маркевич В.П. | 139 |
| Дорожко А.В. | 365 | Коломийцев А.С. | 296 | Маркевич М.И. | 230 |
| Доросинец В.А. | 215 | Колядина Е.Ю. | 204 | Марков А.Б. | 193, 245 |
| Достанко А.П. | 398 | Комар В.П. | 200 | Мартыненко Е.С. | 305 |
| Дуб С.Н. | 379 | Комаров А.Ф. | 130, 319 | Мартынович Е.Ф. | 104 |
| Дуванов С.М. | 217 | Комаров Ф.Ф. | 116, 314 | Мартюшов А.Л. | 147 |
| Дю В.Г. | 56 | Конакова Р.В. | 184, 204 | Марченко Л.С. | 42 |
| Евстигнеев М.П. | 198 | Коновалов С.В. | 178 | Масловская А.Г. | 36 |
| Ердыбаева Н.К. | 346, 371 | Коновалов С.В. | 222, 227 | Матвеева Л.А. | 204 |
| Ерискин А.А. | 308 | Конорева О.В. | 113 | Матыс В.Г. | 365 |
| Ермаков Ю.А. | 409 | Константинов С.В. | 116 | Махинько Ф.Ф. | 256 |
| Ермоленко М.В. | 398 | Конусов Ф.В. | 352 | Мацука Н.П. | 343 |
| Ескермесов Д.К. | 346 | Короза А.Г. | 230 | Мацукович А.С. | 376 |
| Жаканбаев Е.А. | 350, 401 | Королев Д.С. | 119 | Машенцева А.А. | 237 |
| Жаркий Н.В. | 48 | Королик О.В. | 431 | Мейримова Т.Ю. | 237 |
| Железнякова Т.А. | 82 | Коростинская Т.В. | 184 | Мейснер Л.Л. | 245 |
| Жидков М.В. | 220, 358 | Коротков В.В. | 291, 311 | Мейснер С.Н. | 245 |
| Жилинский В.В. | 373 | Коц И.Н. | 296 | Мельников С.Н. | 398 |
| Жоллыбеков Б.Р. | 264 | Криницын М.Г. | 340 | Мильчанин О.В. | 314 |
| Жукешов А.М. | 225 | Кружалов А.В. | 406 | Миронов В.М. | 240, 243 |
| Завадский С.М. | 398 | Крутилина Е.А. | 59 | Миронов Д.В. | 240, 243 |
| Заведеев Е.В. | 39 | Крысина О.В. | 232, 403 | Мискевич С.А. | 130, 319 |
| Загорский Д.Л. | 291, 311 | Кряжев Ю.Г. | 305 | Михайлов А.Н. | 119 |
| Зайков В.А. | 33 | Кудактин Р.С. | 31 | Михайлов В.В. | 130, 319 |
| Зайцев А.М. | 411 | Кудрик Я.Я. | 184 | Михалкович О.М. | 248 |

| | | | | | |
|------------------|---------------|-------------------|---------------|-----------------|---------------|
| Могильный В.В. | 251, 254 | Рогинец Л.П. | 149 | Трофимова А.В. | 251, 254 |
| Можаровский С.М. | 256 | Романенко А.В. | 425 | Тулешев Ю.Ж. | 350, 401 |
| Молдабеков Ж.М. | 225 | Романец П.Н. | 184 | Тульев В.В. | 360 |
| Моховиков М.А. | 314 | Романов А.В. | 79 | Туртин Д.В. | 76 |
| Назаров А.М. | 422 | Романова Н.К. | 147 | Углов В.В. | 70, 355 |
| Назарчук П.Ф. | 121 | Рунец Л.П. | 104 | Ульяненко Т.А. | 101 |
| Накипов Д.А. | 147 | Руренко Д.Д. | 235 | Уразов Т.А. | 422 |
| Нгуен Вао Хынг | 390 | Русаков В.С. | 327 | Феранчук И.Д. | 67 |
| Неверовский Д.А. | 136 | Русецкий М.С. | 149, 411 | Фесенко В.А. | 283 |
| Невский С.А. | 368 | Рыжечев А.А. | 82, 428 | Филонова Е.В. | 193 |
| Нелюба П.Л. | 204 | Рысбекова Ж. | 225 | Фролов К.В. | 291 |
| Нешов Ф.Г. | 406 | Рябухин О.В. | 406 | Хабарова И.А. | 190 |
| Никулин В.Я. | 308 | Рязанцева М.В. | 190 | Хайбуллин Р.И. | 187 |
| Нитлинг И. | 101 | Савенков Г.Н. | 45, 198 | Харченко А.А. | 187 |
| Нуждин В.И. | 98, 153, 335 | Садовская Л.Ю. | 272 | Ходин А.А. | 184 |
| Нуждин Е.В. | 335 | Сарычев В.Д. | 368 | Хохлатова Л.Б. | 256 |
| О'Коннелл Ж. | 101 | Сарычев О.Э. | 230 | Худякова Е.С. | 56 |
| Овчинников В.В. | 256 | Сатпаев Д.А. | 433 | Чаевский В.В. | 373 |
| Оджаев В.Б. | 187, 272 | Сафина И.Р. | 335 | Чакров П.В. | 147 |
| Окоджи Д.Э. | 398 | Саченко А.В. | 184 | Чапманов А.М. | 230 |
| Окулич Е.В. | 119 | Свиридов Д.В. | 272 | Чепак- | |
| Омельник А.П. | 416 | Свиридова Т.В. | 272 | Гизбрехт М.В. | 267 |
| Опеляк М. | 59 | Селезнев Л.В. | 358 | Черенда Н.Н. | 59, 70, 280 |
| Осин Ю.Н. | 98, 153 | Селифанов С.О. | 365 | Черноок Т.Н. | 235 |
| Павлов С.К. | 419 | Сенатский Ю.В. | 39 | Черныш В.С. | 409 |
| Пакхалюк В.И. | 198 | Сербин О.В. | 230 | Чирадзе Г.Д. | 156 |
| Панова Т.В. | 235, 302 | Сергиенко И.Г. | 322 | Чирков В.В. | 325 |
| Парамонова В.В. | 308 | Серик К. | 225 | Чумаков А.Н. | 376 |
| Парпиев М.П. | 422 | Силин П.В. | 308 | Шандаров С.М. | 56 |
| Партыка Я. | 133 | Синицын Д.В. | 358 | Шевцов А.И. | 343 |
| Пашаян С.Т. | 259 | Скорняков И.В. | 200 | Шевченко А.А. | 376 |
| Перепёлкин С.С. | 299 | Слабодчиков В.А. | 384 | Шиманский В.И. | 280, 379 |
| Перетятку П.В. | 240 | Слепокуров В.С. | 184 | Шинкаренко В.В. | 204 |
| Перлович Ю.А. | 283 | Смирнов А.Г. | 428 | Ширваньянц Г.Г. | 283 |
| Перовская М.В. | 363 | Смирнов С.В. | 56 | Широков Б.М. | 416 |
| Першукевич П.П. | 230, 376 | Смирнова Е.В. | 264 | Шлимас Д.И. | 327 |
| Петлицкая Т.В. | 184 | Смирнова О.Ю. | 431 | Шматко Г.Г. | 42 |
| Петренко И.В. | 113 | Смягликов И.П. | 365 | Шпаковский С.В. | 136 |
| Петрикова Е.А. | 227, 232, 262 | Снитовский Ю.П. | 274, 277 | Шугуров В.В. | 232, 403 |
| Петров А.В. | 237, 327, 395 | Соболь О.В. | 264 | Шулов В.А. | 158, 213, 283 |
| Петров В.И. | 245 | Соловьев Я.А. | 230 | Шульга Ю.М. | 45 |
| Петух А.Н. | 139 | Солодуха В.А. | 184, 230, 277 | Шульга Ю.М. | 198 |
| Петухов В.Ю. | 325 | Солодудин И.А. | 379 | Шупан П.И. | 322 |
| Пилипенко В.А. | 184 | Солоневич С.В. | 82, 428 | Щур А.А. | 416 |
| Пилько В.В. | 133 | Соляникова К.А. | 139 | Якимчук Д.В. | 237, 327 |
| Пинковская М.Б. | 42, 113 | Станкевич А.И. | 251, 254 | Яковенко Ю.С. | 248 |
| Писецкий Ю.В. | 422 | Старчик М.И. | 42 | Яковлев Е.В. | 245 |
| Плотников С.В. | 346, 371 | Степьян В.Ф. | 431 | Якушевич А.С. | 161 |
| Погребняк А.Д. | 264, 346, 371 | Степанов А.В. | 151 | Яловец А.П. | 65, 70 |
| Поклонский Н.А. | 136 | Степанов А.Л. | 98, 153, 335 | Янковский Ю.Н. | 144 |
| Покотило Ю.М. | 139, 431 | Степович М.А. | 76, 79 | | |
| Полетика И.М. | 363 | Стрельницкий В.Е. | 116, 299, 340 | | |
| Полтавцева В.П. | 141 | Ступак А.П. | 104 | | |
| Поляков А.Н. | 76 | Сулакшин С.А. | 390 | | |
| Пономарев А.Г. | 425 | Таипова Б.Г. | 414 | | |
| Попечиц В.И. | 270 | Талала К.А. | 65 | | |
| Поплавский В.В. | 365 | Тартачник В.П. | 113 | | |
| Потемкин Г.В. | 220, 419 | Ташлыков И.С. | 248, 360 | | |
| Прибытков Г.А. | 340 | Ташлыкова- | | | |
| Прокопчик К.Ю. | 387 | Бушкевич И.И. | 248 | | |
| Просолович В.С. | 144 | Тересов А.Д. | 222, 227, 262 | | |
| Пузырев М.В. | 294 | Теряев А.Д. | 158, 213 | | |
| Раджабов Т.Д. | 422 | Теряев Д.А. | 158, 213, 283 | | |
| Ральченко В.Г. | 39 | Тетельбаум Д.И. | 119 | | |
| Ремнев Г.Е. | 20, 352, 419 | Тлеукинов Е.О. | 371 | | |
| Решетняк Е.Н. | 340 | Толмачева Г.Н. | 340 | | |

Научное издание

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 11-й Международной конференции
Минск, Беларусь, 23–25 сентября 2015 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 11th International Conference
Minsk, Belarus, September 23-25, 2015

На русском и английском языках

Ответственный за выпуск *Н.Г. Щербакова*
Компьютерная верстка *Л.В. Баран*

Подписано в печать 03.09.2015. Формат 60x84 ¹/₈. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 46,50. Уч.-изд. л. 33,94. Тираж 100 экз. Заказ 536, 549.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/159 от 27.01.2014.
ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.